

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 3 1 日
Date of Application:

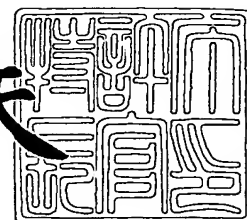
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 7 1 8 7 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 7 1 8 7 8]

出 願 人 コニカミノルタホールディングス株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 3 月 1 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 0 7 5 4

【書類名】 特許願
【整理番号】 DKT2690250
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/00 503
G03F 7/004
G03F 7/027

【発明者】
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカミノルタエムジー株式会社内
【氏名】 黒木 孝彰

【発明者】
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカミノルタエムジー株式会社内
【氏名】 太田 智久

【特許出願人】
【識別番号】 000001270
【氏名又は名称】 コニカミノルタホールディングス株式会社
【代表者】 岩居 文雄

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003- 30685
【出願日】 平成15年 2月 7日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 012265
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

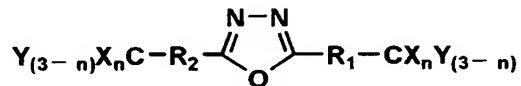
【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤、高分子結合材を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤として下記一般式（1）で表される構造から選ばれる少なくとも一種のトリハロメチルオキサジアゾール化合物を含有することを特徴とする感光性組成物。

【化 1】

一般式(1)



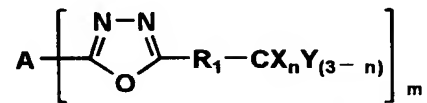
（式中、 R_1 、 R_2 は同じであってもよく、単結合もしくは置換基を有してもよいアルキレン基、オキシアルキレン基、エーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基から選ばれる 2 価の結合基を表し、 X は塩素原子もしくは臭素原子を表し、 Y は水素または置換基を有してもよい炭素数 1～8 のアルキルを表し、 n は 2 または 3 である。）

【請求項 2】

付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤、高分子結合材を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤として下記一般式（2）で表される構造から選ばれる少なくとも一種のトリハロメチルオキサジアゾール化合物を含有することを特徴とする感光性組成物。

【化 2】

一般式(2)



（式中、 R_1 は単結合もしくは置換基を有してもよいアルキレン基、オキシアルキレン基、エーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基から選ばれる 2 価の結合基を表し、 X は塩素原子もしくは臭素原子を表し、 Y は水素または置換基を有してもよい炭素数 1～8 のアルキルを表し、 n は 2 または 3、 m は 2 以上の整数である。 A は m 価の有機基を示す。）

【請求項 3】

前記付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体が分子内に三級アミノ基を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の感光性組成物。

【請求項 4】

前記付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体が分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコール、ジイソシアネート化合物及び分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物の反応生成物であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の感光性組成物。

【請求項 5】

前記光重合開始剤としてチタノセン化合物を更に含有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の感光性組成物。

【請求項 6】

前記光重合開始剤としてモノアルキルトリアリールボレート化合物を更に含有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の感光性組成物。

【請求項 7】

前記光重合開始剤として鉄アレーン錯体化合物を更に含有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の感光性組成物。

【請求項 8】

3 5 0 n m から 1 2 0 0 n m の間に吸収極大を有する色素を更に含有することを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の感光性組成物。

【請求項 9】

前記色素が 3 9 0 n m から 4 3 0 n m の間に吸収極大を有することを特徴とする請求項 8 に記載の感光性組成物。

【請求項 1 0】

親水性表面を有する支持体上に請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の感光性組成物を塗設してなることを特徴とする感光性平版印刷版材料。

【書類名】明細書

【発明の名称】感光性組成物及び感光性平版印刷版材料

【技術分野】

【0001】

本発明は親水性表面を有する支持体上に付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤、高分子結合材を含有する感光性組成物を塗設してなる感光性平版印刷版材料に関する。

【背景技術】

【0002】

レーザーでデジタルデータを記録するCTP用版材においては、記録時間短縮の為、高感度であることが求められている。また、新聞印刷や広告等の商業印刷を始めとする多くの印刷分野において、耐刷力のある版材が求められている。

【0003】

高感度化を達成する為に、光ラジカル重合を利用する手段が古くから検討されており、特開昭48-36281号、同54-74887号、同64-35548号の各公報には、光重合開始剤としてトリクロロメチル基を有するs-トリアジン化合物を使用することが提案されているが、感度が不十分である。

【0004】

また、光重合開始剤として、特開昭59-219307号公報には鉄アレーン錯体化合物と過酸化物を使用する技術が、特開昭62-150242号、同62-143044号、同64-35548号の各公報にはモノアルキルトリアリアルボレート化合物を使用する技術が、更には特開昭63-41483号公報、特開平2-291号公報にはチタノセン化合物を使用する技術が提案されたが、いずれも感度が不十分であった。

【0005】

更に、特開平1-105238号公報には、モノマー（付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体）構造中に3級アミノ基を導入し、トリハロゲン化メチルーs-トリアジン化合物等を併用する技術が、また特開平2-127404号公報には、3級アミノ基を導入し、トリハロゲン化メチルーs-トリアジン化合物に加え、チタノセン等のメタロセン化合物を併用する技術が提案されたが、感度の改善が見られたものの耐刷力が不十分であった。

【0006】

また、チタノセンと1分子内に1つのハロメチル基を有するオキサジアゾール化合物を併用する技術が提案されたが、感度が不十分であり、印刷版の保存安定性に問題があった（例えば、特許文献1参照。）。

【特許文献1】特開2001-66773号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は感度、耐刷力が向上するだけでなく、小点再現性、保存安定性、現像スラッジ抑制性が向上する感光性組成物を塗設した感光性平版印刷版材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の目的は、以下の構成により達成された。

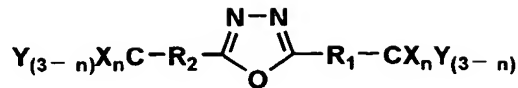
（請求項1）

付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤、高分子結合材を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤として下記一般式（1）で表される構造から選ばれる少なくとも一種のトリハロメチルオキサジアゾール化合物を含有することを特徴とする感光性組成物。

【0009】

【化1】

一般式(1)



【0010】

(式中、 R_1 、 R_2 は同じであってもよく、単結合もしくは置換基を有してもよいアルキレン基、オキシアルキレン基、エーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基から選ばれる2価の結合基を表し、 X は塩素原子もしくは臭素原子を表し、 Y は水素または置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキルを表し、 n は2または3である。)

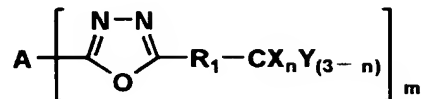
(請求項2)

付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤、高分子結合材を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤として下記一般式(2)で表される構造から選ばれる少なくとも一種のトリハロメチルオキサジアゾール化合物を含有することを特徴とする感光性組成物。

【0011】

【化2】

一般式(2)



【0012】

(式中、 R_1 は単結合もしくは置換基を有してもよいアルキレン基、オキシアルキレン基、エーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基から選ばれる2価の結合基を表し、 X は塩素原子もしくは臭素原子を表し、 Y は水素または置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキルを表し、 n は2または3、 m は2以上の整数である。 A は m 価の有機基を示す。)

(請求項3)

前記付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体が分子内に三級アミノ基を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の感光性組成物。

(請求項4)

前記付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体が分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコール、ジイソシアネート化合物及び分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物の反応生成物であることを特徴とする請求項1または2に記載の感光性組成物。

(請求項5)

前記光重合開始剤としてチタノセン化合物を更に含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の感光性組成物。

(請求項6)

前記光重合開始剤としてモノアルキルトリアリールボレート化合物を更に含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の感光性組成物。

(請求項7)

前記光重合開始剤として鉄アレーン錯体化合物を更に含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の感光性組成物。

(請求項8)

350 nmから1200 nmの間に吸収極大を有する色素を更に含有することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の感光性組成物。

(請求項9)

前記色素が390 nmから430 nmの間に吸収極大を有することを特徴とする請求項8に記載の感光性組成物。

(請求項10)

親水性表面を有する支持体上に請求項1～9のいずれか1項に記載の感光性組成物を塗設してなることを特徴とする感光性平版印刷版材料。

【発明の効果】

【0013】

本発明によって、感度、耐刷力が向上するだけでなく、小点再現性、保存安定性、現像スラッジ抑制性が向上する感光性組成物を塗設した感光性平版印刷版材料を提供することができた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明について詳述する。

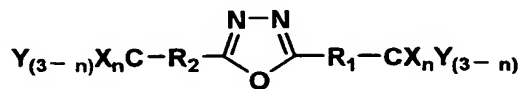
【0015】

本発明の感光性組成物は、光重合開始剤として前記一般式(1)または(2)で表される構造から選ばれる少なくとも一種のトリハロメチルオキサジアゾール化合物を含有する。具体的な化合物としては、下記に示すようなものが挙げられるが、これらに限られるわけではない。

【0016】

【化3】

一般式(1)

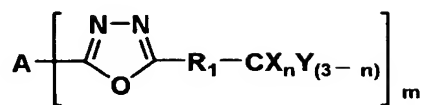


略称	R ₁	R ₂	X	n
H-1	単結合	単結合	Cl	3
H-2	単結合	単結合	Br	3
H-3	CH ₂	CH ₂	Cl	3
H-4	CH ₂	CH ₂	Br	3
H-5	OCH ₂	OCH ₂	Cl	3
H-6	OCH ₂	OCH ₂	Br	3
H-7	O	O	Cl	3
H-8	O	O	Br	3
H-9	OCO	COO	Cl	3
H-10	CH ₂ -COO	COO-CH ₂	Br	3
H-11	NH-CO	CO-NH	Cl	3
H-12	NH-CO	CO-NH	Br	3
H-13	SO ₂ -NH	NH-SO ₂	Cl	3
H-14	SO ₂ -NH	NH-SO ₂	Br	3

【0017】

【化 4】

一般式(2)

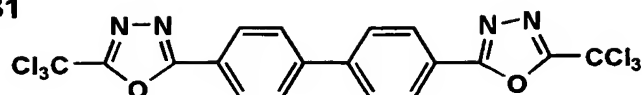


略称	A	R1	m	X	n	Y
H-15		単結合	2	Cl	3	
H-16		単結合	2	Br	3	
H-17		CH ₂	2	Cl	3	
H-18		CH ₂	2	Br	3	
H-19		OCH ₂	2	Cl	3	
H-20		OCH ₂	2	Br	3	
H-21		O	2	Cl	3	
H-22		O	2	Br	3	
H-23		COO	2	Cl	3	
H-24		COO-CH ₂	2	Br	3	
H-25		CO-NH	2	Cl	3	
H-26		CO-NH	2	Br	3	
H-27		NH-SO ₂	2	Cl	3	
H-28		NH-SO ₂	2	Br	3	
H-29		単結合	2	Cl	2	H
H-30		単結合	2	Br	2	H

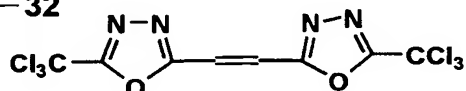
【0018】

【化5】

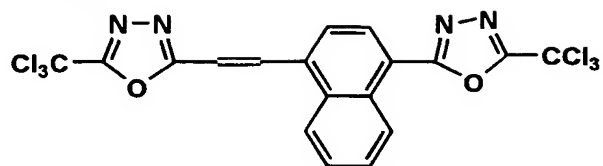
H-31



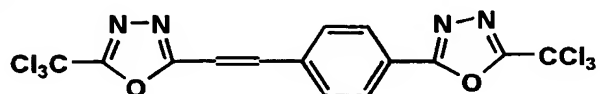
H-32



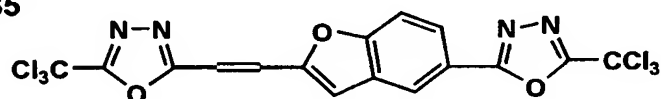
H-33



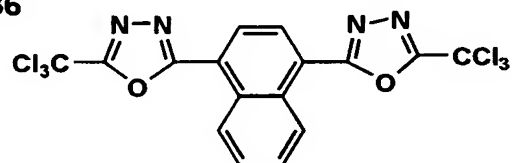
H-34



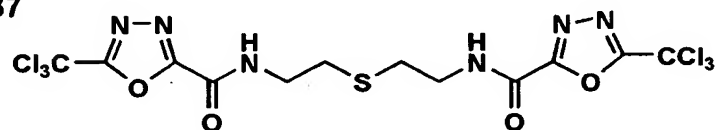
H-35



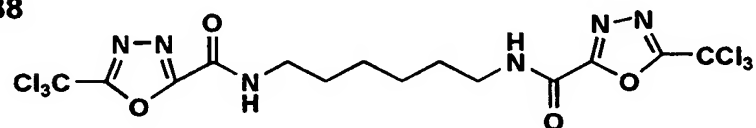
H-36



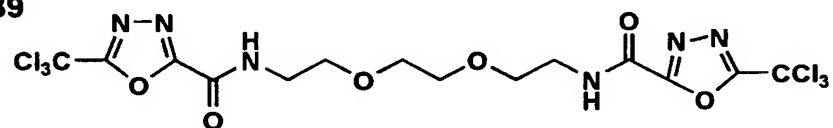
H-37



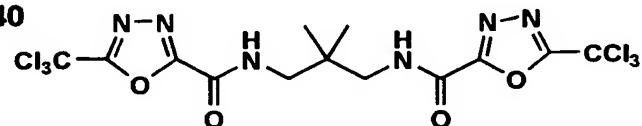
H-38



H-39



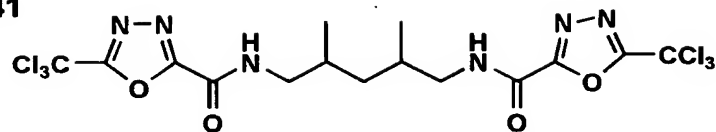
H-40



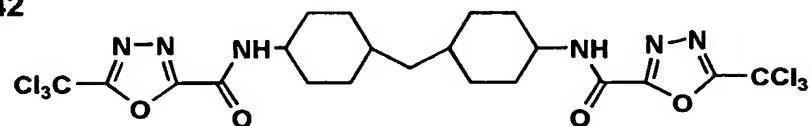
【0019】

【化 6】

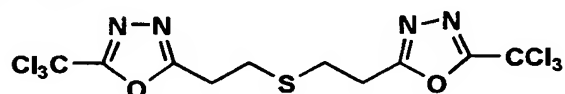
H-41



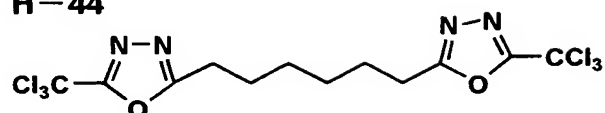
H-42



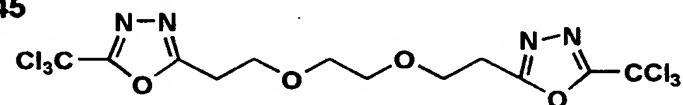
H-43



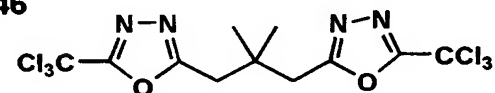
H-44



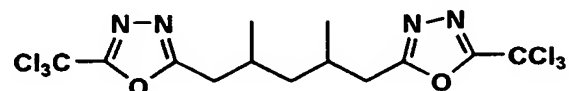
H-45



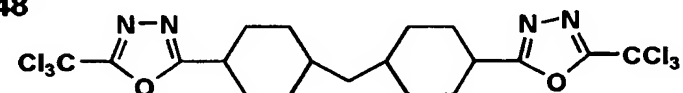
H-46



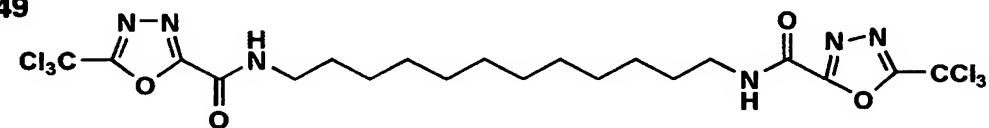
H-47



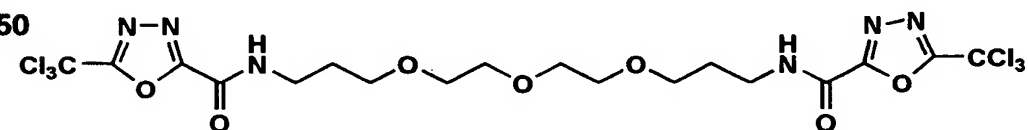
H-48



H-49

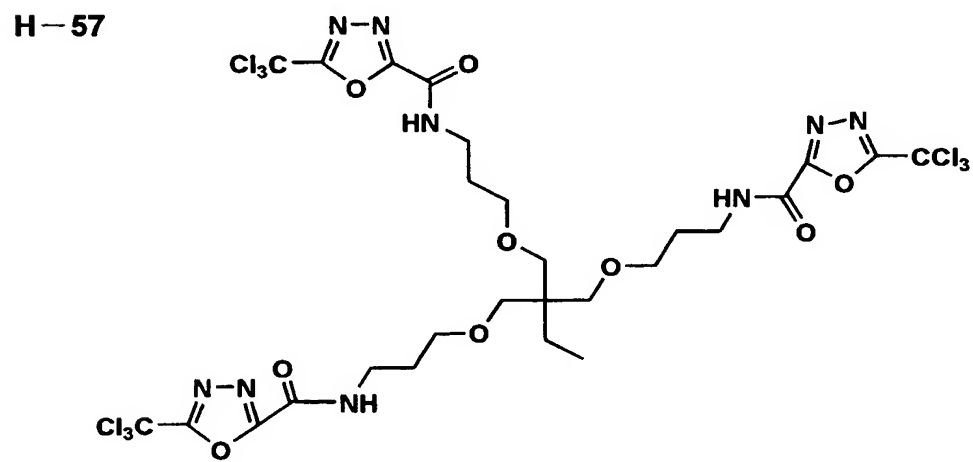
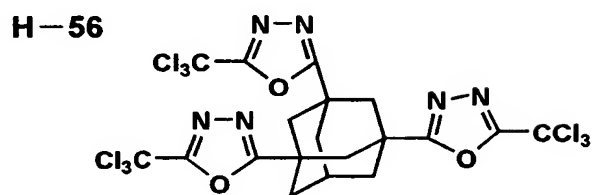
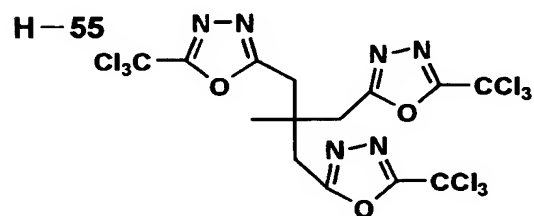
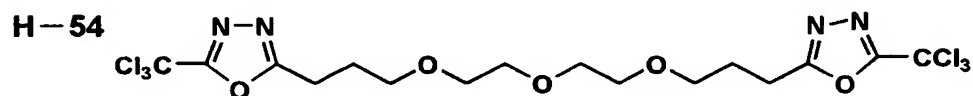
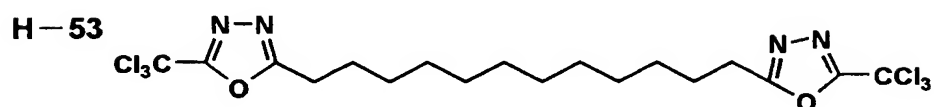
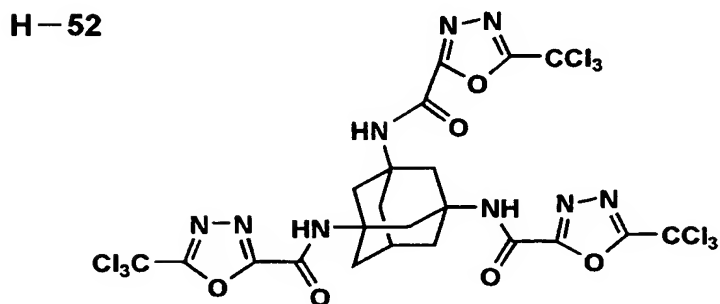
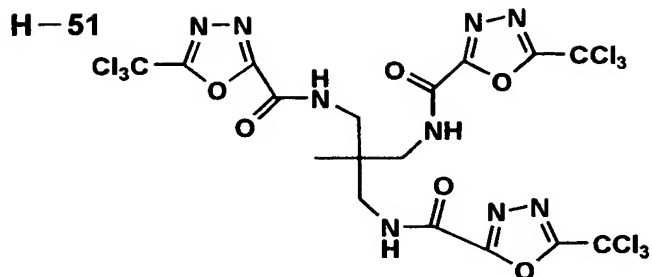


H-50



【 0 0 2 0 】

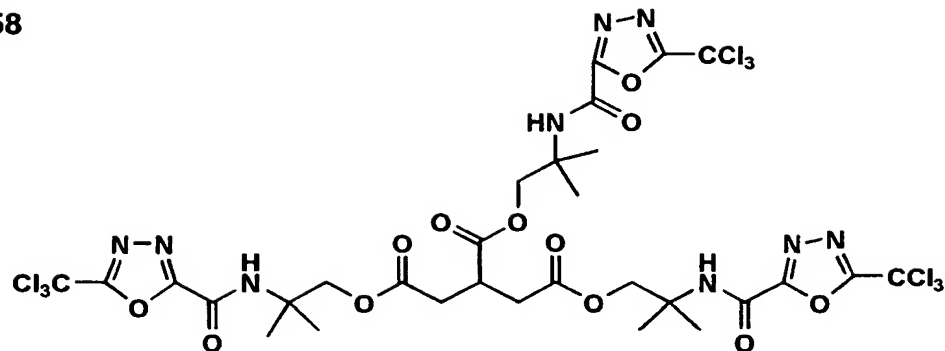
【化 7】



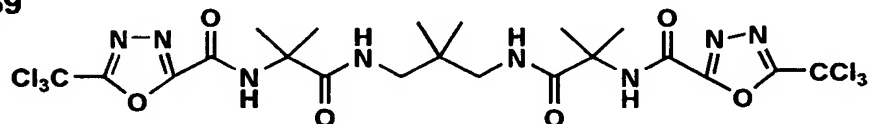
【 0 0 2 1 】

【化 8】

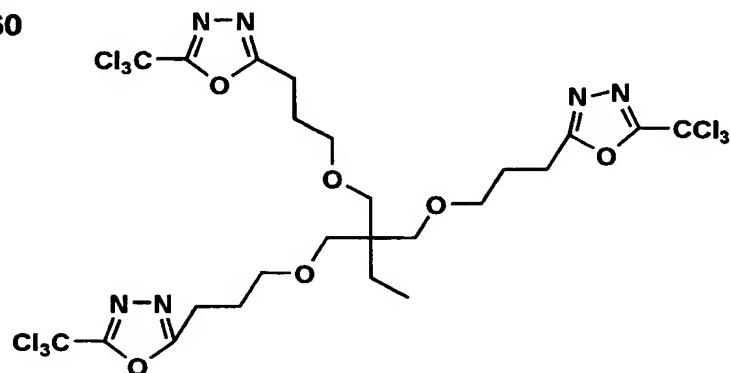
H-58



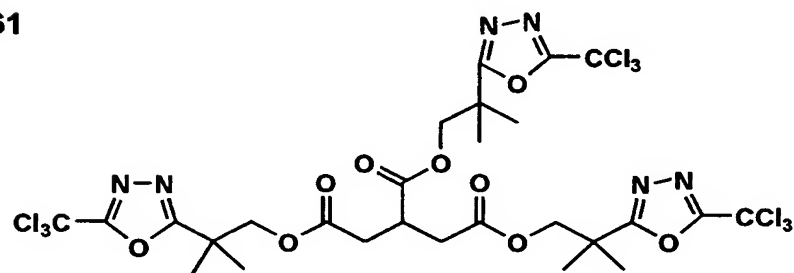
H-59



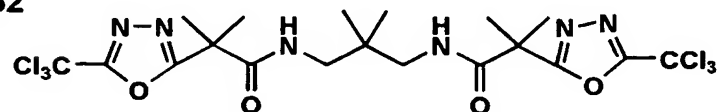
H-60



H-61



H-62



【0022】

上記のH-31～H-62はトリクロロ化合物であるが、同様の骨格のトリブロモ化合物も好適である。

【0023】

また、トリハロメチルオキサジアゾール化合物と併用できる光重合開始剤類として、チタノセン化合物、モノアルキルトリアリールボレート化合物、鉄アレーン錯体化合物が挙

げられる。

【0024】

チタノセン化合物としては、特開昭63-41483号公報、特開平2-291号公報に記載される化合物等が挙げられるが、更に好ましい具体例としては、ビス(シクロペンタジエニル)-Ti-ジクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)-Ti-ビスフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニル、ビス(メチルシクロペンタジエニル)-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル、ビス(メチルシクロペンタジエニル)-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル、ビス(メチルシクロペンタジエニル)-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニル(IRGACURE 727L:チバスペシャリティーケミカルズ社製)、ビス(メチルシクロペンタジエニル)-ビス(2, 6-ジフルオロフェニル-1-イル)チタニウム(IRGACURE 727LP:チバスペシャリティーケミカルズ社製)、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル)チタニウム(IRGACURE 784:チバスペシャリティーケミカルズ社製)、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2, 4, 6-トリフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル)チタニウムビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2, 4, 6-トリフルオロ-3-(2, 5-ジメチルピリ-1-イル)フェニル)チタニウム等が挙げられる。

【0025】

モノアルキルトリアリールボレート化合物としては、特開昭62-150242号公報、同62-143044号公報に記載される化合物等挙げられるが、更に好ましい具体例としては、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム・*n*-ブチルトリナフタレン-1-イルボレート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム・*n*-ブチルトリフェニルボレート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム・*n*-ブチルトリ-(4-*t*-ブチルフェニル)ボレート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム・*n*-ヘキシルトリ-(3-クロロ-4-メチルフェニル)ボレート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム・*n*-ヘキシルトリ-(3-フルオロフェニル)ボレート等が挙げられる。

【0026】

鉄アレーン錯体化合物としては、特開昭59-219307号公報に記載される化合物等挙げられるが、更に好ましい具体例としては、 η -ベンゼン(η -シクロペンタジエニル)鉄・ヘキサフルオロホスフェート、 η -クメン(η -シクロペンタジエニル)鉄・ヘキサフルオロホスフェート、 η -フルオレン(η -シクロペンタジエニル)鉄・ヘキサフルオロホスフェート、 η -ナフタレン(η -シクロペンタジエニル)鉄・ヘキサフルオロホスフェート、 η -キシレン(η -シクロペンタジエニル)鉄・ヘキサフルオロホスフェート、 η -ベンゼン(η -シクロペンタジエニル)鉄・テトラフルオロボレート等が挙げられる。

【0027】

その他に任意の光重合開始剤の併用が可能である。例えば、J. コーサー(J. Kossar)著「ライト・センシティブ・システムズ」第5章に記載されるようなカルボニル化合物、有機硫黄化合物、過硫化合物、レドックス系化合物、アゾ並びにジアゾ化合物、ハロゲン化合物、光還元性色素などが挙げられる。更に具体的な化合物は英国特許第1, 459, 563号明細書に開示されている。

【0028】

即ち、併用が可能な光重合開始剤としては、次のようなものを使用することができる。

【0029】

ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイン-*i*-プロピルエーテル、 α , α -ジメトキシ- α -フェニルアセトフェノン等のベンゾイン誘導体;ベンゾフェノン、2, 4-ジクロ

ロベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体; 2-クロロチオキサントン、2-*i*-プロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体; 2-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン等のアントラキノン誘導体; *N*-メチルアクリドン、*N*-ブチルアクリドン等のアクリドン誘導体; α , α -ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、フルオレノン、キサントン、ウラニル化合物の他、特公昭59-1281号公報、同61-9621号公報ならびに特開昭60-60104号公報記載のトリアジン誘導体; 特開昭59-1504号公報、同61-243807号公報記載の有機過酸化物; 特公昭43-23684号、同44-6413号、同44-6413号、同47-1604号の各公報ならびに米国特許第3, 567, 453号明細書記載のジアゾニウム化合物; 米国特許第2, 848, 328号明細書、同2, 852, 379号明細書ならびに同2, 940, 853号明細書記載の有機アジド化合物; 特公昭36-22062b号、同37-13109号、同38-18015号ならびに同45-9610号の各公報記載の*o*-キノンジアジド類; 特公昭55-39162号公報、特開昭59-14023号公報ならびに「マクロモレキュルス(Macromolecules)」10巻、1307頁(1977年)記載の各種オニウム化合物; 特開昭59-142205号公報記載のアゾ化合物; 特開平1-54440号公報、欧州特許第109, 851号明細書、同126, 712号明細書ならびに「ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス(J. Imag. Sci.)」30巻、174頁(1986年)記載の金属アレン錯体; 特許第2711491号公報及び同2823454号公報記載の(オキソ)スルホニウム有機硼素錯体; 「コーディネーション・ケミストリー・レビュー(Coordination Chemistry Review)」84巻、85~277頁(1988年)ならびに特開平2-182701号公報記載のルテニウム等の遷移金属を含有する遷移金属錯体; 特開平3-209477号公報記載の2, 4, 5-トリアリアルイミダゾール二量体; 四臭化炭素、特開昭59-107344号公報記載の有機ハロゲン化合物等を使用することができる。

【0030】

光源にレーザー光を用いる場合、好ましくは感光層に色素を添加する。色素の吸収極大は350nmから1200nmの間であり、好ましくは390nmから430nmの間である。光源の波長付近に吸収極大波長を有する色素を用いることが好ましい。

【0031】

可視光から近赤外まで波長増感させる化合物としては、例えば、シアニン、フタロシアニン、メロシアニン、ポルフィリン、スピロ化合物、フェロセン、フルオレン、フルギド、イミダゾール、ペリレン、フェナジン、フェノチアジン、ポリエン、アゾ化合物、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ポリメチンアクリジン、クマリン、クマリン誘導体、ケトクマリン、キナクリドン、インジゴ、スチリル、ピリリウム化合物、ピロメテン化合物、ピラゾロトリアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、バルビツール酸誘導体、チオバルビツール酸誘導体、ケトアルコールボレート錯体、キサンテン染料、エオシン染料が挙げられ、更に欧州特許第568, 993号明細書、米国特許第4, 508, 811号明細書、同5, 227, 227号明細書、特開2001-125255号公報、特開平11-271969号公報等に記載の化合物も用いられる。上記の光重合開始剤と増感色素の組合せの具体例としては、特開2001-125255号公報、特開平11-271969号公報に記載のある組合せが挙げられる。これら重合開始剤の配合量は特に限定されないが、好ましくは付加重合または架橋可能な化合物100質量部に対して0.1~20質量部である。光重合開始剤と増感色素の配合比率は、モル比で1:100~100:1の範囲が好ましい。

【0032】

これらの本発明に係る付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物には、一般的なラジカル重合性のモノマー類、紫外線硬化樹脂に一般的に用いられる分子内に付加重合可能なエチレン性二重結合を複数有する多官能モノマー類や、多官能オリゴマー類を用いることができる。該化合物に限定はないが、好ましいものとして、例えば、2-エチル

ヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリセロールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシヘキサノリドアクリレート、1, 3-ジオキサランアルコールのε-カプロラクトン付加物のアクリレート、1, 3-ジオキソランアクリレート等の単官能アクリル酸エステル類、あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えば、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ヒドロキノンジアクリレート、レゾルシンジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールのジアクリレート、ネオペンチルグリコールアジベートのジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールのε-カプロラクトン付加物のジアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-5-ヒドロキシメチル-5-エチル-1, 3-ジオキサンジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレートのε-カプロラクトン付加物、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルのジアクリレート等の2官能アクリル酸エステル類、あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートのε-カプロラクトン付加物、ピロガロールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ヒドロキシピバリンアルデヒド変性ジメチロールプロパントリアクリレート等の多官能アクリル酸エステル酸、あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル等を挙げることができる。

【0033】

また、プレポリマーも上記同様に使用することができる。プレポリマーとしては、後述するような化合物等が挙げることができ、また適当な分子量のオリゴマーにアクリル酸、またはメタクリル酸を導入し、光重合性を付与したプレポリマーも好適に使用できる。これらプレポリマーは1種または2種以上を併用してもよいし、上述の単量体及び／またはオリゴマーと混合して用いてもよい。

【0034】

プレポリマーとしては、例えば、アジピン酸、トリメリット酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、ハイミック酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、イタコン酸、ピロメリット酸、フマル酸、ピメリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、テトラヒドロフタル酸等の多塩基酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレンオキサイド、1, 4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール等の多価アルコールの結合で得られるポリエステルに(メタ)アクリル酸を導入したポリエステルアクリレート類、例えば、ビスフェノールA・エピクロロヒドリン・(メタ)アクリル酸、フェノールノボラック・エピクロロヒドリン・(メタ)アクリル酸のようにエポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸を導入したエポキシアクリレート類、例えば、エチレングリコール・アジピン酸・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルア

クリレート、ヒドロキシエチルフタリルメタクリレート・キシレンジイソシアネート、1, 2-ポリブタジエングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、トリメチロールプロパン・プロピレングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレートのようにウレタン樹脂に(メタ)アクリル酸を導入したウレタンアクリレート、例えば、ポリシロキサンアクリレート、ポリシロキサン・ジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート等のシリコン樹脂アクリレート類、その他として油変性アルキッド樹脂に(メタ)アクリロイル基を導入したアルキッド変性アクリレート類、スピラン樹脂アクリレート類等のプレポリマーが挙げられる。

【0035】

本発明の感光性組成物には、ホスファゼンモノマー、トリエチレングリコール、イソシアヌール酸EO(エチレンオキシド)変性ジアクリレート、イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリメチロールプロパンアクリル酸安息香酸エステル、アルキレングリコールタイプアクリル酸変性、ウレタン変性アクリレート等の単量体及び該単量体から形成される構成単位を有する付加重合性のオリゴマー及びプレポリマーを含有することができる。

【0036】

更に、本発明に併用可能なエチレン性単量体として、少なくとも一つの(メタ)アクリロイル基を含有するリン酸エステル化合物が挙げられる。該化合物はリン酸の水酸基の少なくとも一部がエステル化された化合物であり、しかも(メタ)アクリロイル基を有する限り特に限定はされない。

【0037】

その他に、特開昭58-212994号、同61-6649号、同62-46688号、同62-48589号、同62-173295号、同62-187092号、同63-67189号、特開平1-244891号の各公報に記載の化合物などを挙げることができ、更に「11290の化学商品」化学工業日報社、p. 286~p. 294に記載の化合物、「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」高分子刊行会、p. 11~65に記載の化合物なども本発明においては好適に用いることができる。これらの中で、分子内に2以上のアクリル基またはメタクリル基を有する化合物が本発明においては好ましく、更に分子量は10,000以下が好ましく、より好ましくは5,000以下である。

【0038】

また本発明では、分子内に三級アミノ基を含有する付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体を使用することが好ましい。構造上の限定は特にないが、水酸基を有する三級アミン化合物をグリシジルメタクリレート、メタクリル酸クロリド、アクリル酸クロリド等で変性したものが好ましく用いられる。具体的には、特開平1-165613号、同1-203413号、同1-197213号の各公報記載の集合可能な化合物等が好ましく用いられる。

【0039】

更に本発明では、分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコール、ジイソシアネート化合物または分子内にヒドロシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物の反応生成物を使用することが好ましい。

【0040】

ここで言う分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコールとしては、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-t-ブチルジエタノールアミン、N,N-ジ(ヒドロキシエチル)アニリン、N,N,N',N'-テトラ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、p-トリルジエタノールアミン、N,N,N',N'-テトラ-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシプロピル)アニリン、アリルジエタノールアミン、3-(ジメチルアミノ)-1,2-プロパンジオール、3-ジエチルアミノ-1,2-プロパンジオール、N,N-ジ(n-プロピル)アミノ-2,3-プロパンジオール、N,N-ジ(iso-プロピル)アミノ-2,3-プロパンジオール、3-(

N-メチル-N-ベンジルアミノ)-1, 2-プロパンジオール等が挙げられるが、これに限定されない。

【0041】

ジイソシアネート化合物としては、ブタン-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサン-1, 6-ジイソシアネート、2-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、オクタン-1, 8-ジイソシアネート、1, 3-ジイソシアナートメチル-シクロヘキサノン、2, 2, 4-トリメチルヘキサン-1, 6-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 2-フェニレンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、トリレン-2, 4-ジイソシアネート、トリレン-2, 5-ジイソシアネート、トリレン-2, 6-ジイソシアネート、1, 3-ジ(イソシアナートメチル)ベンゼン、1, 3-ビス(1-イソシアナート-1-メチルエチル)ベンゼン等が挙げられるが、これに限定されない。

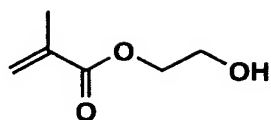
【0042】

分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物としては、MH-1 から MH-13 等の化合物等が挙げられるが、これに限定されない。

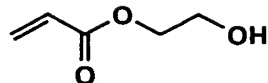
【0043】

【化 9】

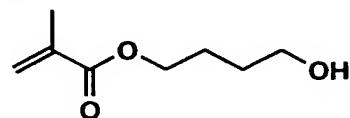
MH-1



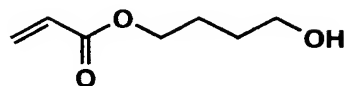
MH-2



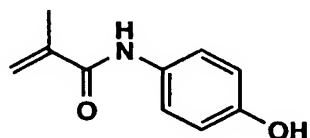
MH-3



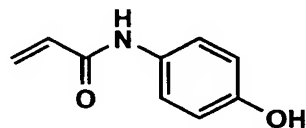
MH-4



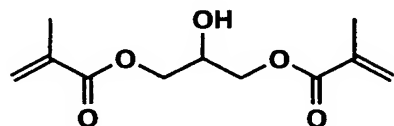
MH-5



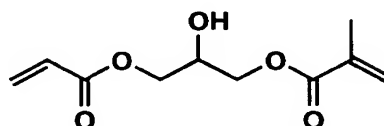
MH-6



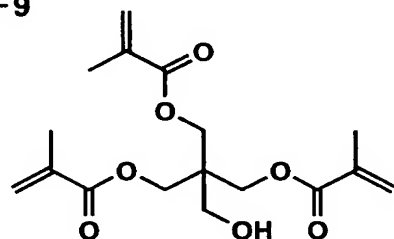
MH-7



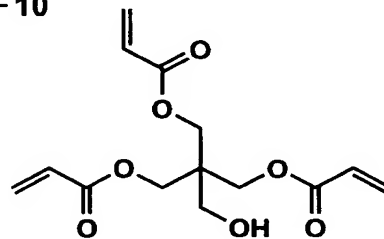
MH-8



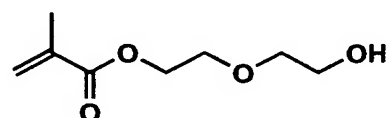
MH-9



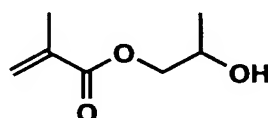
MH-10



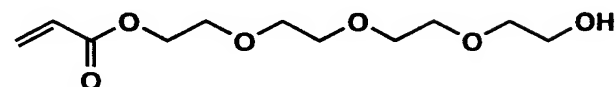
MH-11



MH-12



MH-13



【0044】

好ましくは、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピレン-1,3-ジメタクリレート、2-ヒドロキシプロピレン-1-メタクリレート-3-アクリレート等が挙げられる。

【0045】

これらの反応は、通常のジオール化合物、ジイソシアネート化合物、ヒドロキシル基含有アクリレート化合物の反応で、ウレタンアクリレートを合成する方法と同様に行うことができる。

【0046】

また、これらの分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコール、ジイソシアネート化合物及び分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物の反応生成物において具体例を以下に示す。

【0047】

M-1: トリエタノールアミン (1 モル)、ヘキサン-1, 6-ジイソシアネート (3 モル)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (3 モル) の反応生成物

M-2: トリエタノールアミン (1 モル)、イソホロンジイソシアネート (3 モル)、2-ヒドロキシエチルアクリレート (3 モル) の反応生成物

M-3: N-n-ブチルジエタノールアミン (1 モル)、1, 3-ビス (1-イソシアナート-1-メチルエチル) ベンゼン (2 モル)、2-ヒドロキシプロピレン-1-メタクリレート-3-アクリレート (2 モル) の反応生成物

M-4: N-n-ブチルジエタノールアミン (1 モル)、1, 3-ジ (イソシアナートメチル) ベンゼン (2 モル)、2-ヒドロキシプロピレン-1-メタクリレート-3-アクリレート (2 モル) の反応生成物

M-5: N-メチルジエタノールアミン (1 モル)、トリレン-2, 4-ジイソシアネート (2 モル)、2-ヒドロキシプロピレン-1, 3-ジメタクリレート (2 モル) の反応生成物

この他にも特開平 1-105238 号公報、同 2-127404 号公報記載のアクリレートまたはアルキルアクリレートを用いることができる。

【0048】

本発明の高分子結合材としては、アクリル系重合体、ポリビニルブチラル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、その他の天然樹脂等が使用できる。また、これらを 2 種以上併用しても構わない。

【0049】

好ましくはアクリル系のモノマーの共重合によって得られるビニル系共重合体が好ましい。更に、高分子結合材の共重合組成として、(a) カルボキシル基含有モノマー、(b) メタクリル酸アルキルエステル、またはアクリル酸アルキルエステルの共重合体であることが好ましい。

【0050】

カルボキシル基含有モノマーの具体例としては、 α , β -不飽和カルボン酸類、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。その他、フタル酸と 2-ヒドロキシメタクリレートのハーフエステル等のカルボン酸も好ましい。

【0051】

メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル等の無置換アルキルエステルの他、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル等の環状アルキルエステルや、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート等の置換アルキルエステルも挙げられる。

【0052】

更に、本発明の高分子結合材は他の共重合モノマーとして、下記 1) ~ 14) に記載のモノマー等を用いることができる。

【0053】

1) 芳香族水酸基を有するモノマー、例えば、*o*-（または *p*-、*m*-）ヒドロキシスチレン、*o*-（または *p*-、*m*-）ヒドロキシフェニルアクリレート等。

【0054】

2) 脂肪族水酸基を有するモノマー、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート、*N*-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、*N*-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、ヒドロキシエチルビニルエーテル等。

【0055】

3) アミノスルホン基を有するモノマー、例えば、*m*-（または *p*-）アミノスルホンフェニルメタクリレート、*m*-（または *p*-）アミノスルホンフェニルアクリレート、*N*-(*p*-アミノスルホンフェニル)メタクリルアミド、*N*-(*p*-アミノスルホンフェニル)アクリルアミド等。

【0056】

4) スルホンアミド基を有するモノマー、例えば、*N*-(*p*-トルエンスルホン)アクリルアミド、*N*-(*p*-トルエンスルホン)メタクリルアミド等。

【0057】

5) アクリルアミドまたはメタクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-エチルアクリルアミド、*N*-ヘキシルアクリルアミド、*N*-シクロヘキシルアクリルアミド、*N*-フェニルアクリルアミド、*N*-(4-ニトロフェニル)アクリルアミド、*N*-エチル-*N*-フェニルアクリルアミド、*N*-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、*N*-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド等。

【0058】

6) フッ化アルキル基を含有するモノマー、例えば、トリフルオロエチルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、*N*-ブチル-*N*-(2-アクリロキシエチル)ヘプタデカフルオロオクチルスルホンアミド等。

【0059】

7) ビニルエーテル類、例えば、エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等。

【0060】

8) ビニルエステル類、例えば、ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等。

【0061】

9) スチレン類、例えば、スチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等。

【0062】

10) ビニルケトン類、例えば、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等。

【0063】

11) オレフィン類、例えば、エチレン、プロピレン、*i*-ブチレン、ブタジエン、イソプレン等。

【0064】

12) *N*-ビニルピロリドン、*N*-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン等。

【0065】

13) シアノ基を有するモノマー、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、

2-ペンテンニトリル、2-メチル-3-ブテンニトリル、2-シアノエチルアクリレート、o-（またはm-、p-）シアノスチレン等。

【0066】

14) アミノ基を有するモノマー、例えば、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリブタジエンウレタンアクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-イソプロピルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド等。更にこれらのモノマーと共重合し得る他のモノマーを共重合してもよい。

【0067】

更に、上記ビニル系共重合体の分子内に存在するカルボキシル基に、分子内に（メタ）アクリロイル基とエポキシ基を有する化合物を付加反応させる事によって得られる、不飽和結合含有ビニル系共重合体も高分子結合材として好ましい。分子内に不飽和結合とエポキシ基を共に含有する化合物としては、具体的にはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、特開平11-271969号公報に記載のあるエポキシ基含有不飽和化合物等が挙げられる。

【0068】

これらの共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定された重量平均分子量が1～20万であるものが好ましいが、この範囲に限定されるものではない。

【0069】

感光層組成物中における高分子重合体の含有量は10～90質量%の範囲が好ましく、15～70質量%の範囲が更に好ましく、20～50質量%の範囲で使用することが感度の面から特に好ましい。

【0070】

更に樹脂の酸価については10～150の範囲で使用するものが好ましく、30～120の範囲がより好ましく、50～90の範囲で使用することが、感光層全体の極性のバランスをとる観点から特に好ましい。

【0071】

樹脂反応性基量については、高分子の繰り返しユニットの中で、2～70%のユニットがエチレン性不飽和結合を有する事が好ましく、特に好ましくは、10～50%である事が、感度及び耐刷性の観点で好ましい。

【0072】

本発明の感光性平版印刷版材料は光重合性感光層もしくは酸素遮断層を有するが、これらの層には、製造中あるいは保存中において重合可能な単量体の不要な重合を阻止するために、重合防止剤を添加してもよい。適当な重合防止剤としてはヒンダードアミン化合物や、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩、2-tert-ブチル-6-（3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル）-4-メチルフェニルアクリレート等が挙げられる。

【0073】

重合防止剤の添加量は、上記層の全質量に対して0.01～5%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加してもよい。この高級脂肪酸誘導体の添加量は、上記層の全質量に対して0.5～10%が好ましい。また、本発明の性能を損なわない範囲で、界面活性剤を塗布性改良剤として含有することもできる。界面活性剤としては、ノニオン系、カチオン系、アニオン系、シリコン系およびフッ素系の公知のものが挙げられるが、好ましいのはフッ素系界面活性剤である。

【0074】

また、露光後の硬化感光層の物性を改良するために、無機充填剤やジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、トリクレジルホスフェート等の可塑剤等の添加剤を加えてもよい。これらの添加量は全固形分の10%以下が好ましい。

【0075】

上記の材料を公知の有機溶剤と混合することにより、調製された塗布組成物を従来公知の方法で支持体上に塗布・乾燥し、光重合性感光層を設ける。塗布方法としては、例えば、エアドクタコート法、ブレードコート法、ワイヤーバー法、ナイフコート法、ディップコート法、リバースロールコート法、グラビヤコート法、キャストコーティング法、カーテンコート法および押し出しコート法等を挙げることができる。塗布後の乾燥温度が低いと十分な耐刷性を得ることができず、また高過ぎるとマランゴニーを生じてしまうばかりか、非画線部のカブリを生じてしまう。好ましい乾燥温度範囲としては、60～160℃の範囲が好ましく、より好ましくは80～140℃、特に好ましくは90～120℃の範囲で乾燥することが好ましい。

【0076】

本発明の感光性平版印刷版材料は、その光重合性感光層の上に水溶性ビニル重合体を主成分とする酸素遮断層を有していてもよい。酸素遮断層に含まれる水溶性ビニル重合体としては、ポリビニルアルコール、およびその部分エステル、エーテル、およびアセタール、またはそれらに必要な水溶性を有せしめるような実質的量の未置換ビニルアルコール単位を含有するその共重合体が挙げられる。ポリビニルアルコールとしては、71～100%加水分解され、重合度が300～2400の範囲のものが挙げられる。

【0077】

具体的には、日本合成化学工業社製NK-05、KL-05、KP-06、KP-08、KM-11、MKH-17、KH-20、L-3266、GL-03、GL-05、GM-14、EG-05、EG-30、GH-17、EG-40、GH-20、GH-23、AL-06、AH-17、AH-26、CKS-50、Z-100、NM-11、NM-14、Z-200、N-300T-330H、NH-20、NH-26、クラレ製PVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられる。上記の共重合体としては、88～100%加水分解されたポリビニルアセテートクロロアセテートまたはプロピオネート、ポリビニルホルマールおよびポリビニルアセタールおよびそれらの共重合体が挙げられる。

【0078】

その他有用な重合体としては、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、水溶性ポリアミド、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、アクリロニトリル樹脂、エチレンビニルアルコール共重合樹脂、ゼラチンおよびアラビアゴム等が挙げられ、これらは単独または併用して用いてもよい。この酸素遮断層を塗布する際用いる溶媒としては、純水が好ましいが、メタノール、エタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類を純水と混合してもよい。そして塗布溶液中の固形分の濃度は1～20質量%が適当である。この酸素遮断層には、更に塗布性を向上させるための界面活性剤、マツト剤、皮膜の物性を改良するための水溶性可塑剤等、公知の添加剤を加えてもよい。水溶性可塑剤としては、例えば、プロピオンアミド、シクロヘキサジオール、グリセリン、ソルビトール等がある。また、水溶性の(メタ)アクリル系ポリマーなどを添加してもよい。

【0079】

酸素遮断層の塗布方法としては、前記光重合性感光層の塗布方法をそのまま使用するこ

とができる。該層の乾燥温度は感光層の乾燥温度よりも低い方がより好ましい。好ましくは感光層乾燥温度との差が 10°C 以上、より好ましくは 20°C 以上であるが、上限は 50°C 程度である。また、該層の乾燥温度が感光層が含有するバインダーのガラス転移温度 (T_g) より低いことが好ましい。該層の乾燥温度と感光層が含有するバインダーのガラス転移温度 (T_g) の差は 20°C 以上であることが好ましく、より好ましくは 40°C 以上であり、その差の上限はせいぜい 60°C 程度が好ましい。該層の厚みは $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ が好ましく、特に好ましくは $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ である。

【0080】

本発明の感光性平版印刷版材料の支持体は、例えば、アルミニウム、ステンレス、クロム、ニッケル等からなる支持体、またポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等のプラスチックフィルムに前述の金属薄膜をラミネートまたは蒸着したもの等、またポリエステルフィルム、塩化ビニルフィルム、ナイロンフィルム等の表面に親水化処理を施したもの等が使用できるが、アルミニウム支持体が好ましく使用され、この場合、純アルミニウムまたはアルミニウム合金であっても構わない。支持体のアルミニウム合金としては、種々のものが使用でき、例えば、ケイ素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、ナトリウム、鉄等の金属とアルミニウムの合金等が用いられる。

【0081】

上記支持体は粗面化（砂目立て処理）するに先立って、表面の圧延油を除去するために脱脂処理を施すことが好ましい。脱脂処理としては、トリクレン、シンナー等の溶剤を用いる方法、ケシロン、トリエタノール等のエマルジョンを用いたエマルジョン脱脂処理等の方法が用いられる。また、脱脂処理には苛性ソーダ等のアルカリの水溶液を用いることもできる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、上記脱脂処理のみでは除去できない汚れや酸化皮膜も除去することができる。

【0082】

粗面化の方法としては、例えば、機械的方法、電気化学的方法等が挙げられるが、酸性媒体中で電気化学的に粗面化することが好ましく、この場合に機械的に粗面化する方法を組合せてもよい。

【0083】

電気化学的に粗面化する方法としては特に限定されるものではないが、酸性媒体すなわち酸性電解液中で電気化学的に粗面化を行う方法が好ましい。酸性電解液は、電気化学的粗面化法に通常用いられる酸性電解液を使用することができるが、塩酸系または硝酸系電解液を用いるのが好ましい。電気化学的粗面化方法については、例えば、特公昭48-28123号公報、英国特許第896,563号明細書、特開昭53-67507号公報に記載されている方法を用いることができる。

【0084】

この粗面化法は、一般には $1 \sim 50$ ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、 $10 \sim 30$ ボルトの範囲から電圧を設定することが好ましい。電流密度は $10 \sim 200 \text{ A/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $50 \sim 150 \text{ A/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は $100 \sim 5000 \text{ C/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $100 \sim 2000 \text{ C/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。

【0085】

この粗面化法を行う温度は $10 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲を用いることができるが、 $15 \sim 45^{\circ}\text{C}$ の範囲から選ぶことが好ましい。電解液として硝酸系電解液を用いて電気化学的粗面化を行う場合、一般には $1 \sim 50$ ボルトの範囲の交流もしくは直流電圧を印加することによって行うことができるが、 $10 \sim 30$ ボルトの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は $10 \sim 200 \text{ A/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $20 \sim 100 \text{ A/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は $100 \sim 5000 \text{ C/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $100 \sim 2000 \text{ C/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気化学的粗面化法を行う温度は $10 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲を用いることができるが、 $15 \sim 45^{\circ}\text{C}$ の範囲から選ぶのが好ま

しい。電解液における硝酸濃度は0.1～5質量%が好ましい。電解液には必要に応じて、硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、リン酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、シュウ酸等を加えることができる。電解液として塩酸系電解液を用いる場合、一般には1～50ボルトの交流もしくは直流範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、2～30ボルトの範囲から選ぶことが好ましい。電流密度は10～200 A/dm²の範囲を用いることができるが、50～150 A/dm²の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は100～5000 c/dm²の範囲を用いることができるが、100～2000 c/dm²、更には200～1000 c/dm²の範囲から選ぶことが好ましい。電気化学的粗面化法を行う温度は、10～50℃の範囲を用いることができるが、15～45℃の範囲から選ぶのが好ましい。電解液における塩酸濃度は0.1～5質量%が好ましい。電解液には、必要に応じて、硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、リン酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、シュウ酸等を加えることができる。

【0086】

上記の電気化学的な粗面化方法で粗面化した後、支持体の表面上に生成したスマットを除去するために、酸またはアルカリの水溶液に浸漬するデスマット処理を施すことが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、フッ酸、リン酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウム溶解量としては、0.5～5 g/m²が好ましい。また、アルカリ水溶液で浸漬処理を行った後、リン酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸あるいはそれらの混酸に浸漬して中和処理を施すことが好ましい。

【0087】

また、機械的に粗面化する方法も特に限定されるものではないが、ブラシ研磨法、ホーニング研磨法が好ましい。ブラシ研磨法による粗面化は、例えば、直径0.2～0.8 mmのブラシ毛を使用した回転ブラシを回転し、支持体表面に、例えば、粒径10～100 μmの火山灰の粒子を水に均一に分散させたスラリーを供給しながら、ブラシを押し付けて行うことができる。ホーニング研磨による粗面化は、例えば、粒径10～100 μmの火山灰の粒子を水に均一に分散させ、ノズルより圧力をかけ射出し、支持体表面に斜めから衝突させて粗面化を行うことができる。また、例えば、支持体表面に粒径10～100 μmの研磨剤粒子を100～200 μmの間隔で、 $2.5 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$ 個/cm²の密度で存在するように塗布したシートを貼り合わせ、圧力をかけてシートの粗面パターンを転写することにより粗面化を行うこともできる。上記の方法で粗面化した後、支持体の表面に食い込んだ研磨剤、形成されたアルミニウム屑等を取り除くため、酸またはアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、フッ酸、リン酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でも、水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液を用いるのが好ましい。アルカリ水溶液で浸漬処理を行った後、リン酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸あるいはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

【0088】

上記の如くの機械的粗面化処理法、電気化学的粗面化法はそれぞれ単独で用いて粗面化してもよく、また両者を組合せて粗面化してもよい。

【0089】

次に、上記支持体は陽極酸化処理を行う。本発明において用いることができる陽極酸化処理の方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。陽極酸化処理を行うことにより、支持体上には酸化皮膜が形成される。該陽極酸化処理には、硫酸および／またはリン酸等を10～50%の濃度で含む水溶液を電解液として、電流密度1～10 A/dm²で陽極酸化する方法が好ましく用いられるが、他に米国特許第1,412,768号明細書に記載されているように硫酸中高電流密度で陽極酸化する方法や、米国特許第3,511,661号明細書に記載されているようにリン酸を用いる方法、クロム酸、シュウ酸、マロン酸等を1種または2種以上含む溶液を用いる方法等が挙げられる。形成され

た陽極酸化被覆量は、 $1 \sim 50 \text{ mg/dm}^2$ が適当であり、好ましくは $10 \sim 40 \text{ mg/dm}^2$ である。陽極酸化被覆量は、例えば、アルミニウム板をリン酸クロム酸溶液（リン酸 85%液：35 ml、酸化クロム（IV）：20 gを1 Lの水に溶解して作製）に浸漬し、酸化被膜を溶解し、板の被覆溶解前後の質量変化測定等から求められる。

【0090】

陽極酸化処理された支持体は必要に応じ封孔処理を施してもよい。これら封孔処理は熱水処理、沸騰水処理、水蒸気処理、ケイ酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム処理等公知の方法を用いて行うことができる。

【0091】

更に本発明においては、これらの処理を行った後もしくは陽極酸化処理後に、上記の支持体表面をポリビニルホスホン酸を含有する水系溶液で処理することが好ましい。この水系溶液は水溶液もしくは水とアルコールの混合溶液であることが好ましい。ポリビニルホスホン酸を含有する水溶液としては、ポリビニルホスホン酸を濃度として0.01～30%含有する水溶液が好ましく、特に好ましくは0.05～10%の水溶液を用いることである。これより含有濃度が低いと本発明の効果が小さく、高いと液粘度が増加して取扱いが困難となる場合があるので、上記の範囲を好ましい範囲として用いることができる。

【0092】

また、上記水溶液にはポリビニルホスホン酸以外の化合物を更に含有してもよく、この化合物としては従来公知の水溶性樹脂、水分散性無機微粒子、酸類、塩基類などを挙げることができる。具体的には水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール、ポリサッカライド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ゼラチン、膠、カゼイン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチル澱粉、サクロースオクタセテート、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリル酸、水溶性ポリアミド、無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。また、水分散性無機微粒子としては、コロイダルシリカ、特開 2 0 0 1 - 2 3 2 7 4 6 号公報記載のネックレス状コロイダルシリカ等を挙げられる。また、酸類としては、リン酸、硫酸、硝酸、塩酸、その他の強酸またはその塩が挙げられる。また、塩基類としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウムおよび水酸化テトラブチルアンモニウムを挙げることができる。

【0093】

本発明において、これらポリビニルホスホン酸とともに含有して使用できる化合物は、その水溶液中の濃度として、0～40%が好ましく、更に0～20%の範囲が好ましい。

【0094】

本発明に係るポリビニルホスホン酸を含有する水系溶液にて処理する処理時間は、0.5秒から3分以内が好ましく、より好ましくは1秒から1分以内が好ましく、特に2秒から45秒が好ましい。これより少ないと本発明の効果が小さくなる場合もあり、またこれより多いと生産性の点で劣ることから、上記範囲が好ましい。また、上記水系溶液での処理時の処理温度としては、水系溶液温度および被処理支持体が、40～100℃の範囲にあることが好ましく、より好ましくは50～90℃である。これより低い温度では本発明の効果が小さく、これより高い温度では生産安定性が低下する可能性があることから、上記した範囲が好ましい。

【0095】

本発明の感光性平版印刷版材料に画像露光する光源としては、例えば、レーザー、発光ダイオード、キセノンフラッシュランプ、ハロゲンランプ、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、タングステンランプ、高圧水銀ランプ、無電極光源等を挙げることができる。キセノンランプ、ハロゲンランプ、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、タングステンランプ、高圧水銀ランプ、無電極光源等が用いることができる。一括露光する場合には、感光性平版印刷版材料上に、所望の露光画像のパターンを遮光性材料で形成したマスク材料を重ね合わせ、全面に露光すればよい。

【0096】

発光ダイオードアレイ等のアレイ型光源を使用する場合や、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、タングステンランプ等の光源を、液晶、PLZT等の光学的シャッター材料で露光制御する場合には、画像信号に応じたデジタル露光をすることが可能であり好ましい。この場合は、マスク材料を使用せず直接書込みを行うことができる。レーザー露光の場合には、光をビーム状に絞り画像データに応じた走査露光が可能なので、マスク材料を使用せず直接書込みを行うのに適している。また、レーザーを光源として用いる場合には、露光面積を微小サイズに絞ることが容易であり、高解像度の画像形成が可能となる。

【0097】

350 nm～1200 nmに吸収極大を有する色素を添加した感光層を露光するための光源として、以下の様なものが挙げられる。

【0098】

例えば、350～450 nmの波長の入手可能なレーザー光源としては、以下のものを利用することができる。ガスレーザーとして、Arイオンレーザー(364 nm、351 nm)、Krイオンレーザー(356 nm、351 nm)、He-Cdレーザー(441 nm)、固体レーザーとして、Nd:YAG(YVO₄)とSHG結晶×2回の組み合わせ(355 nm)、Cr:LiSAFとSHG結晶の組み合わせ(430 nm)、半導体レーザー系として、KNbO₃、リング共振器(430 nm)、導波型波長変換素子とAlGaAs、InGaAs半導体の組み合わせ(380～450 nm)、導波型波長変換素子とAlGaInP、AlGaAs半導体の組み合わせ(300～350 nm)、AlGaInN(350～450 nm)、その他にパルスレーザーとしてN₂レーザー(337 nm、パルス0.1～10 mJ)、XeF(351 nm、パルス10～250 mJ)等が挙げられる。特にこの中でAlGaInN半導体レーザー(市販InGaAs系半導体レーザー400～410 nm)が波長特性、コストの面で好適である。

【0099】

450 nm～700 nmの入手可能な光源としてはAr⁺レーザー(488 nm)、YAG-SHGレーザー(532 nm)、He-Neレーザー(633 nm)、He-Cdレーザー、赤色半導体レーザー(650～690 nm)、及び700～1200 nmの入手可能な光源としては半導体レーザー(800～850 nm)、Nd-YAGレーザー(1064 nm)が好適に利用できる。

【0100】

本発明の化合物は、近赤外の高出力レーザーを用いる場合には、色素等を光熱変換剤とし、与えられた熱により酸及びまたはラジカルを発生し重合させる事が可能であり、好ましい態様である。また可視以下のレーザーを用いる場合には、高効率の光反応により、弱い出力で高速に重合させる事が可能であり、好ましい態様である。いずれの場合も、従来公知のオキサジアゾール化合物やトリアジン化合物と比較し、高い性能を発現する事を見出し本発明に至ったものである。

【0101】

その他に超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、紫外のレーザーランプ(ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザーなど)、放射線としては電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線なども利用できるが、安価な点で上述の350 nm以上のレーザー光源が好ましい。

【0102】

レーザーの走査方法としては、円筒外面走査、円筒内面走査、平面走査などがある。円筒外面走査では、記録材料を外面に巻き付けたドラムを回転させながらレーザー露光を行い、ドラムの回転を主走査としレーザー光の移動を副走査とする。円筒内面走査では、ドラムの内面に記録材料を固定し、レーザービームを内側から照射し、光学系の一部または全部を回転させることにより円周方向に主走査を行い、光学系の一部または全部をドラムの軸に平行に直線移動させることにより軸方向に副走査を行う。平面走査では、ポリゴンミラーやガルバノミラーとfθレンズ等を組合せてレーザー光の主走査を行い、記録媒体

の移動により副走査を行う。

【0103】

本発明では、画像露光した感光性平版印刷版材料を下記の現像液を用いて現像処理する。

【0104】

処理方法に用いられる現像液および補充液の主成分は、珪酸、リン酸、炭酸、ホウ酸、フェノール類、糖類、オキシム類およびフッ素化アルコール類から選ばれる少なくとも一種の化合物を含有することが好ましい。pHは8.5より高く13.0未満の範囲であるアルカリ性水溶液であることが好ましい。更に好ましくはpH8.5～12である。これらのうちフェノール類、糖類、オキシム類およびフッ素化アルコール類の如き弱酸性物質としては、解離指数(pKa)が10.0～13.2のものが好ましい。このような酸としては、Pergamon Press社発行のIONISATION CONSTANT SOF ORGANIC ACIDS IN AQUEOUS SOLUTIONなどに記載されているものから選ばれ、具体的にはサリチル酸(同13.0)、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸(同12.84)、カテコール(同12.6)、没食子酸(同12.4)、スルホサリチル酸(同11.7)、3,4-ジヒドロキシスルホン酸(同12.2)、3,4-ジヒドロキシ安息香酸(同11.94)、1,2,4-トリヒドロキシベンゼン(同11.82)、ヒドロキノン(同11.56)、ピロガロール(同11.34)、o-クレゾール(同10.33)、レゾルソノール(同11.27)、p-クレゾール(同10.27)、m-クレゾール(同10.09)などのフェノール性水酸基を有するフェノール類が挙げられる。

【0105】

糖類としてはアルカリ中でも安定な非還元糖が好ましく用いられる。かかる非還元糖とは遊離のアルデヒド基やケトン基を持たず、還元性を示さない糖類であり、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体および糖類に水素添加して還元した糖アルコールに分類され、何れも本発明に好適に用いられる。トレハロース型少糖類には、サッカロースやトレハロースがあり、配糖体としては、アルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体などが挙げられる。また、糖アルコールとしてはD、L-アラビット、リビット、キシリット、D、L-ソルビット、D、L-マンニット、D、L-イジット、D、L-タリット、ズリシットおよびアロズルシット等が挙げられる。

【0106】

更に、二糖類の水素添加で得られるマルチトールおよびオリゴ糖の水素添加で得られる還元体(還元水あめ)が好適に用いられる。更には、2-ブタノンオキシム(同12.45)、アセトキシム(同12.42)、1,2-シクロヘプタンジオンオキシム(同12.3)、2-ヒドロキシベンズアルデヒドオキシム(同12.10)、ジメチルグリオキシム(同11.9)、エタンジアミドジオキシム(同11.37)、アセトフェノンオキシム(同11.35)などのオキシム類、例えば、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール-1(同12.74)、トリフルオロエタノール(同12.37)、トリクロロエタノール(同12.24)などのフッ素化アルコール類が挙げられる。

【0107】

他にも、ピリジン-2-アルデヒド(同12.68)、ピリジン-4-アルデヒド(同12.05)などのアルデヒド類、アデノシン(同12.56)、イノシン(同12.5)、グアニン(同12.3)、シトン(同12.2)、ヒポキサンチン(同12.1)、キサンチン(同11.9)などの核酸関連物質、他に、ジエチルアミノメチルスルホン酸(同12.32)、1-アミノ-3,3,3-トリフルオロ安息香酸(同12.29)、イソプロピリデンジスルホン酸(同12.10)、1,1-エチリデンジホスホン酸(同11.54)、1,1-エチリデンジスルホン酸1-ヒドロキシ(同11.52)、ベンズイミダゾール(同12.86)、チオベンズアミド(同12.8)、ピコリンチオアミド(同12.55)、バルビツール酸(同12.5)などの弱酸が挙げられる。

【0108】

これらの酸性物質は単独でも、また二種以上を組合わせて用いてもよい。これらの酸性物質の中で好ましいのは、珪酸、リン酸、炭酸、スルホサリチル酸、サリチル酸及び非還元糖の糖アルコールとサッカロースであり、特に珪酸、D-ソルビット、サッカロース、還元水あめが適度なpH領域に緩衝作用があることと、低価格であることで好ましい。これらの酸性物質の現像液中に占める割合は0.1~30質量%が好ましく、更に好ましくは1~20質量%である。この範囲以下では十分な緩衝作用が得られず、またこの範囲以上の濃度では、高濃縮化し難く、また原価アップの問題が出てくる。これらの酸に組合わせる塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムが好適に用いられる。

【0109】

これらのアルカリ剤は単独もしくは二種以上を組合わせて用いられる。現像液のpHが8.5以下の場合、このような現像液で現像可能な感光性平版印刷版材料から得られる印刷版の画像部は物理的に脆弱であり、印刷中の摩耗が早く十分な耐刷力が得られない。また、その画像部は化学的にも弱く、印刷中にインキ洗浄溶剤やプレートクリーナー等で拭いた部分の画像がダメージを受け、その結果、十分な耐薬品性が得られない。pHが13.0を越える様な高pHの現像液は皮膚や粘膜へ付着した場合の刺激性が強く、取扱いには十分な注意が必要なため好ましくない。

【0110】

その他として、例えば、珪酸カリウム、珪酸ナトリウム、珪酸リチウム、珪酸アンモニウム、メタ珪酸カリウム、メタ珪酸ナトリウム、メタ珪酸リチウム、メタ珪酸アンモニウム、リン酸三カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三リチウム、リン酸三アンモニウム、リン酸二カリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二リチウム、リン酸二アンモニウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸リチウム、ホウ酸アンモニウム等が挙げられ、予め形成された塩の形で加えられてもよい。この場合も、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムをpH調整に加えることができる。

【0111】

また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も組合わせて用いられる。

【0112】

最も好ましいものとして、珪酸カリウム及び珪酸ナトリウムが挙げられる。珪酸塩の濃度はSiO₂濃度換算で1.0~3.0質量%が好ましい。また、SiO₂とアルカリ金属Mのmol比(SiO₂/M)が、0.25~2の範囲であればなお好ましい。

【0113】

なお、本発明で言う現像液とは現像のスタート時に使用される未使用の液だけでなく、PS版の処理によって低下する液の活性度を補正するために補充液が補充され、活性度が保たれた液(いわゆるランニング液)を含む。補充液は従って、現像液より活性度(アルカリ濃度)が高い必要があるので補充液のpHは13.0を超えていてもよい。

【0114】

本発明に用いられる現像液および補充液には、現像性の促進や現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。

【0115】

好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活

性剤が挙げられる。界面活性剤の好ましい例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアリールエーテル、エステルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、ショ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロック共重合体、エチレンジアミンのポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロック共重合体付加物、脂肪酸ジエタノールアミド類、N, N-ビス-2-ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミノキシドなどの非イオン性界面活性剤、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアリールエーテルカルボン酸、ポリオキシエチレンナフチルエーテル硫酸エステル塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、ポリオキシエチレンアリールルエーテル硫酸エステル塩、N-メチルーN-オレイルタウリンナトリウム塩、N-アルキルスルホ琥珀酸モノアミド二ナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン/無水マレイン酸共重合体の部分鹼化物類、オレフィン/無水マレイン酸共重合体の部分鹼化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類などのアニオン界面活性剤、アルキルアミン塩類、テトラブチルアンモニウムブロミド等の第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体などのカチオン性界面活性剤、カルボキシベタイン類、アミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミダゾリン類などの両性界面活性剤が挙げられる。以上挙げた界面活性剤の中でポリオキシエチレンとあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンなどのポリオキシアルキレンに読み替えることもでき、それらの界面活性剤もまた包含される。

【0116】

更に好ましい界面活性剤は分子内にパーフルオロアルキル基を含有するフッ素系の界面活性剤である。かかるフッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステルなどのアニオン型、パーフルオロアルキルベタインなどの両性型、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩などのカチオン型およびパーフルオロアルキルアミノキシド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基および親水性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基および親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基含有ウレタンなどの非イオン型が挙げられる。上記の界面活性剤は、単独もしくは2種以上を組合わせて使用することができ、現像液中に0.001~10質量%、より好ましくは0.01~5質量%の範囲で添加される。

【0117】

本発明に用いられる現像液および補充液には、好ましくは種々現像安定化剤が用いられ



る。それらの好ましい例として、特開平6-282079号公報記載の糖アルコールのポリエチレングリコール付加物、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどのテトラアルキルアンモニウム塩、テトラブチルホスホニウムブロマイドなどのホスホニウム塩およびジフェニルヨードニウムクロライドなどのヨードニウム塩が好ましい例として挙げられる。更には、特開昭50-51324号公報記載のアニオン界面活性剤または両性界面活性剤、また特開昭55-95946号公報記載の水溶性カチオンニックポリマー、特開昭56-142528号公報に記載されている水溶性の両性高分子電解質がある。更に、特開昭59-84241号公報のアルキレングリコールが付加された有機ホウ素化合物、特開昭60-111246号公報記載のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロック重合型の水溶性界面活性剤、特開昭60-129750号公報のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンを置換したアルキレンジアミン化合物、特開昭61-215554号公報記載の重量平均分子量300以上のポリエチレングリコール、特開昭63-175858号公報のカチオン性基を有する含フッ素界面活性剤、特開平2-39157号公報の酸またはアルコールに4モル以上のエチレンオキシドを付加して得られる水溶性エチレンオキシド付加化合物と、水溶性ポリアルキレン化合物などが挙げられる。

【0118】

現像液および現像補充液には、更に必要に応じて有機溶剤が加えられる。かかる有機溶剤としては、水に対する溶解度が約10質量%以下のものが適しており、好ましくは5質量%以下のものから選ばれる。例えば、1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニル-1-プロパノール、4-フェニル-1-ブタノール、4-フェニル-2-ブタノール、2-フェニル-1-ブタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、o-メトキシベンジルアルコール、m-メトキシベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノールおよび4-メチルシクロヘキサノール、N-フェニルエタノールアミンおよびN-フェニルジエタノールアミンなどを挙げるができる。

【0119】

有機溶剤の含有量は使用液の総質量に対して0.1~5質量%であるが、実質的に含まれないことが好ましく、全く含まれないことが特に好ましい。ここで実質的に含まれないとは1質量%以下であることを示す。

【0120】

本発明に用いられる現像液および補充液には、必要に応じて還元剤が加えられる。これは印刷版の汚れを防止するものであり、特に感光性ジアゾニウム塩化合物を含むネガ型感光性平版印刷版を現像する際に有効である。好ましい有機還元剤としては、チオサリチル酸、ヒドロキノン、メトール、メトキシキノ、レゾルシン、2-メチルレゾルシンなどのフェノール化合物、フェニレンジアミン、フェニルヒドラジンなどのアミン化合物が挙げられる。更に好ましい無機の還元剤としては、亜硫酸、亜硫酸水素酸、亜リン酸、亜リン酸水素酸、亜リン酸二水素酸、チオ硫酸および亜ジチオン酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などを挙げるができる。これらの還元剤のうち汚れ防止効果が特に優れているのは亜硫酸塩である。これらの還元剤は使用時の現像液に対して好ましくは、0.05~5質量%の範囲で含有される。

【0121】

本発明に用いられる現像液および補充液には、必要に応じて更に有機カルボン酸を加えることもできる。好ましい有機カルボン酸は炭素原子数6~20の脂肪族カルボン酸および芳香族カルボン酸である。

【0122】

脂肪族カルボン酸の具体的な例としては、カプロン酸、エナンチル酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸およびステアリン酸などがあり、特に好ましいのは炭素数8~12のアルカン酸である。また炭素鎖中に二重結合を有する不飽和脂肪酸でも、枝分かれした炭素鎖のものでもよい。

【0123】

芳香族カルボン酸としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などにカルボキシル基が置換された化合物で、具体的には、*o*-クロロ安息香酸、*p*-クロロ安息香酸、*o*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、*o*-アミノ安息香酸、*p*-アミノ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、2,3-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸などがあるがヒドロキシナフトエ酸は特に有効である。

【0124】

上記脂肪族および芳香族カルボン酸は水溶性を高めるために、ナトリウム塩やカリウム塩またはアンモニウム塩として用いるのが好ましい。本発明で用いる現像液の有機カルボン酸の含有量は格別な制限はないが、0.1質量%より低いと効果が十分でなく、また10質量%以上ではそれ以上の効果の改善が計れないばかりか、別の添加剤を併用する時に溶解を妨げることがある。従って、好ましい添加量は使用時の現像液に対して0.1~10質量%であり、より好ましくは0.5~4質量%である。

【0125】

本発明に用いられる現像液および補充液には現像性能を高めるために、前記の他に以下のような添加剤を加えることができる。例えば、特開昭58-75152号公報記載のNaCl、KCl、KBr等の中性塩、特開昭59-121336号公報記載の[C₆(NH₃)]₆Cl₃等の錯体、特開昭56-142258号公報記載のビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドとアクリル酸ナトリウムの共重合体等の両性高分子電解質、特開昭59-75255号公報記載のSi、Ti等を含む有機金属界面活性剤、特開昭59-84241号公報記載の有機硼素化合物等が挙げられる。

【0126】

本発明に用いられる現像液および補充液には、更に必要に応じて防腐剤、着色剤、増粘剤、消泡剤および硬水軟化剤などを含有させることもできる。消泡剤としては、例えば、特開平2-244143号公報記載の鉱物油、植物油、アルコール、界面活性剤、シリコーン等が挙げられる。硬水軟化剤としては、例えば、ポリリン酸およびそのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、エチレンジアミンジコハク酸、メチルイミノジ酢酸、 β -アラニンジ酢酸、トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,2-ジアミノシクロヘキサンテトラ酢酸および1,3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸などのアミノポリカルボン酸およびそれらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、トリエチレントトラミンヘキサ(メチレンホスホン酸)、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ(メチレンホスホン酸)および1-ヒドロキシエタン-1,1-ジオホスホン酸やそれらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩を挙げることができる。

【0127】

このような硬水軟化剤は、そのキレート化力と使用される硬水の硬度および硬水の量によって最適値が変化するが、一般的な使用量を示せば、使用時の現像液に0.01~5質量%、より好ましくは0.01~0.5質量%の範囲である。この範囲より少ない添加量では所期の目的が十分に達成されず、添加量がこの範囲より多い場合は、色抜けなど、画像部への悪影響がでてくる。現像液および補充液の残余の成分は水である。得られた現像液の電導度は5~50mSの範囲であることがより好ましい。

【0128】

かかる組成の現像液で現像処理された版は、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体等を主成分とするフィニッシャーや保護ガム液で後処理を施される。本発明の感光性平版印刷板材料の後処理には、これらの処理を種々組合わせて用

いることができ、例えば、現像後→水洗→界面活性剤を含有するリンス液処理や現像→水洗→フィニッシャー液による処理がリンス液やフィニッシャー液の疲労が少なく好ましい。更に、リンス液やフィニッシャー液を用いた向流多段処理も好ましい態様である。

【0129】

これらの後処理は、一般に現像部と後処理部とからなる自動現像機を用いて行われる。後処理液は、スプレーノズルから吹き付ける方法、処理液が満たされた処理槽中を浸漬搬送する方法が用いられる。また、現像後一定量の少量の水洗水を版面に供給して水洗し、その廃液を現像液原液の希釈水として再利用する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じてそれぞれの補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の後処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。このような処理によって得られた平版印刷版は、オフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。

【実施例】

【0130】

以下に実施例を具体的に示すが、本発明の実施態様はこれ等に限定されるものでない。なお、実施例における「部」は特に断りない限り「質量部」を表す。

【0131】

実施例 1

(バインダーの合成)

(アクリル系共重合体 1 の合成)

窒素気流下の三ツ口フラスコに、メタクリル酸 30 部、メタクリル酸メチル 50 部、メタクリル酸エチル 20 部、イソプロピルアルコール 500 部及び α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル 3 部を入れ、窒素気流中 80℃ のオイルバスで 6 時間反応させた。その後、イソプロピルアルコールの沸点で 1 時間還流を行った後、トリエチルアンモニウムクロライド 3 部及びグリシジルメタクリレート 25 部を加えて 3 時間反応させ、アクリル系共重合体 1 (20% イソプロピルアルコール溶液) を得た。GPC を用いて測定した重量平均分子量は約 35,000、DSC (示差熱分析法) を用いて測定したガラス転移温度 (T_g) は約 85℃ であった。酸価 80 mg/KOH、反応性基は 18% であった。

【0132】

(支持体の作製)

厚さ 0.3 mm のアルミニウム板 (材質 1050、調質 H16) を 65℃ に保たれた 5% 水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、1 分間の脱脂処理を行った後、水洗した。この脱脂アルミニウム板を、25℃ に保たれた 10% 塩酸水溶液中に 1 分間浸漬して中和した後、水洗した。次いで、このアルミニウム板を 10 g/L の塩酸水溶液中で、25℃、電流密度 100 A/dm² の条件下に交流電流により 60 秒間、電解粗面化を行った後、60℃ に保たれた 5% 水酸化ナトリウム水溶液中で 10 秒間のデスマット処理を行った。デスマット処理を行った粗面化アルミニウム板を 15% 硫酸水溶液中で、25℃、電流密度 10 A/dm²、電圧 15 V の条件下に 1 分間陽極酸化処理を行い、更に 1% ポリビニルホスホン酸水溶液中に 75℃、30 秒間浸漬した後、水洗、乾燥して支持体とした。この時、表面の中心線平均粗さ (R_a) は 0.8 μ m であった。

【0133】

(感光性平版印刷版材料の作製)

上記支持体上に、下記の光重合感光層を形成する感光性組成物塗工液 1 を乾燥時 1.5 g/m² になるようワイヤーバーで塗布し、95℃ で 1.5 分間乾燥し、光重合感光層塗布材料を得た。

【0134】

(感光性組成物塗工液 1)

表 1、3、5 に記載の一般式 (1) または (2) の化合物	表記載の量
表 1、3、5 に記載の光重合開始剤	表記載の量
表 1、3、5 に記載の分光増感色素	表記載の量

表 1、3、5 に記載の付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体

	表記載の量
アクリル系共重合体 1	40.0 部
N-フェニルグリシンベンジルエステル	4.0 部
フタロシアニン顔料分散物 (MHI ブルー # 454 : 御国色素社製)	6.0 部
重合禁止剤 (サノール LS-770 : 三共社製)	0.5 部
フッ素系界面活性剤 (メガファック F-178K ; 大日本インキ化学工業社製)	0.5 部
シクロヘキサノン	700 部
メチルエチルケトン	200 部
上記光重合感光層塗布材料上に、下記組成の酸素遮断層塗工液 1 を乾燥時 1.8 g/m ² になるようアプリケーションで塗布し、75℃で 1.5 分間乾燥して、感光層上に酸素遮断層を有する感光性平版印刷版材料試料 1~45 を作製した。	

【0135】

(酸素遮断層塗工液 1)

ポリビニルアルコール (GL-05 : 日本合成化学工業社製)	99.5 部
界面活性剤 (サーフィノール 465 : 日信化学工業社製)	0.5 部
水	900 部

(感光性平版印刷版の評価)

(感度)

感光性平版印刷版材料に、532 nm の光源を備えたプレートセッター (タイガーキャット : ECRM 社製) を用いて、2400 dpi (dpi とは 1 インチ、即ち 2.54 cm 当たりのドット数を表す) で露光を行った。露光パターンは 100% 画像部と 175 線、50% のスクエアドットを使用した。次いで、版材を 100℃で 20 秒加熱処理するプレヒート部、現像前にオーバーコート層を除去する前水洗部、下記組成の現像液を充填した現像部、版面に付着した現像液を取り除く水洗部、画線部保護のためのガム液 (GW-3 : 三菱化学社製を 2 倍希釈したもの) 処理部、および乾燥部を備えた CTP 自動現像機 (PHW23-V : Technigraph 社製) で現像処理を行い、平版印刷版を得た。平版印刷版の版面に記録された 100% 画像部において、膜減りが観察されない最低量の露光エネルギー量を記録エネルギー ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$) とし、感度の指標とした。記録エネルギーが小さいほど高感度であることを表す。結果を表 2、4、6 に示す。

【0136】

(現像液組成)

珪酸カリウム水溶液 (SiO ₂ : 26%、K ₂ O : 13.5%)	40.0 g/L
水酸化カリウム	4.0 g/L
エチレンジアミンテトラ酢酸	0.5 g/L
ポリオキシエチレン (13) ナフチルエーテルスルホン酸塩	20.0 g/L
水	pH : 12.3 とする量

(耐刷性)

175 線の画像を $200 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ で露光、現像して作製した平版印刷版を、印刷機 (三菱重工業社製 DAIFYA1F-1) で、コート紙、印刷インキ (大日本インキ化学工業社製、大豆油インキ “ナチュラルリス 100”) 及び湿し水 (東京インキ (株) 製 H 液 SG-51 濃度 1.5%) を用いて印刷を行い、ハイライト部の点細りの発生する印刷枚数を耐刷性の指標とした。

【0137】

(小点再現性)

175 線の網点 1~10% (1% きざみ) を $200 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ で露光、現像して作製

した平版印刷版を、耐刷性評価と同じ条件で印刷し、印刷物上での再現される最も小さい網点を小点再現性とした。小さいほど良好であることを示す。

【0138】

(保存安定性)

作製した平版印刷版の塗布面に合紙を載せたものを、版材が遮光されるよう黒紙で包装した。これを55℃のオーブン(相対湿度：30%以下)中で3日間放置した後、前記の感度評価と現像性評価を行った。現像評価(汚れ)は感度評価版の非画像部を用い、現像インクPI-2(富士フィルム社製)を含浸させたPSスポンジ(富士写真フィルム社製)によって、擦ってから水洗、乾燥し、版面にインキが付着しているかどうかを目視(ルーペ使用)評価した。

【0139】

- ：インキ付着無し
 - △：一部にインキ付着
 - ×：全面にインキ付着
- (現像スラッジ)

感光性平版印刷版を、画像部、非画像部の面積比率が1：9になるように前記露光装置で画像露光したものを400m²作製し、前記自現機により100ml/m²の現像液補充を行いながら現像処理した。処理終了後の現像槽内スラッジの状態およびスラッジ量を評価した。

【0140】

- ：現像槽全体にわずかに認められるが、搬送ローラーに汚れはない
- △：現像槽、搬送ローラーともに汚れが認められるが、現像後の版には転写しない
- ×：現像槽、搬送ローラーともに汚れが認められ、版に汚れが生じる。

【0141】

スラッジ量はランニング後の現像液を100ml採取し、40℃で2週間保存した後に沈殿物を濾紙(ADVANTEC社製No. 2)でろ過し、乾燥質量を測定した。

【0142】

表中のNKオリゴU-4HAは新中村工業(株)製ウレタンアクリレートオリゴマーを、NKエステル4Gは新中村工業(株)製ポリエチレングリコールジメタクリレートを表す。

【0143】

【表 1】

試料No.	一般式(1),(2)化合物 添加量 部		光重合開始剤 添加量 部		分光増感色素 添加量 部		エチレン性二重結合 含有単量体 部	
1	H-1	3.0	I-1	6.0	D-1	4.0	M-1 NKエステル4G	25 15
2	H-1	3.0	I-1	6.0	D-1	4.0	M-2 NKエステル4G	25 15
3	H-1	3.0	I-1	6.0	D-1	4.0	M-3 NKエステル4G	25 15
4	H-1	3.0	I-1	6.0	D-1	4.0	M-4 NKエステル4G	25 15
5	H-1	3.0	I-1	6.0	D-1	4.0	M-5 NKエステル4G	25 15
6	H-2	3.0	I-1	6.0	D-2	4.0	M-1 NKエステル4G	25 15
7	H-2	3.0	I-1	6.0	D-2	4.0	M-2 NKエステル4G	25 15
8	H-2	3.0	I-1	6.0	D-2	4.0	M-3 NKエステル4G	25 15
9	H-2	3.0	I-1	6.0	D-2	4.0	M-4 NKエステル4G	25 15
10	H-2	3.0	I-1	6.0	D-2	4.0	M-5 NKエステル4G	25 15
11	H-1	3.0	I-2	6.0	D-1	4.0	M-1 NKエステル4G	25 15
12	H-1	3.0	I-2	6.0	D-1	4.0	M-2 NKエステル4G	25 15
13	H-1	3.0	I-2	6.0	D-1	4.0	M-3 NKエステル4G	25 15
14	H-1	3.0	I-2	6.0	D-1	4.0	M-4 NKエステル4G	25 15
15	H-1	3.0	I-2	6.0	D-1	4.0	M-5 NKエステル4G	25 15
16	H-2	3.0	I-2	6.0	D-2	4.0	M-1 NKエステル4G	25 15

【0144】

【表 2】

試料No.	感度 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	耐刷性 (枚)	小点 再現性 (%)	保存安定性		現像スラッジ		備考
				感度 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	汚れ	状態	量 (mg)	
1	70	200,000	3	75	○	○	600	本発明
2	60	210,000	3	65	○	○	550	本発明
3	50	220,000	3	55	○	○	500	本発明
4	55	180,000	3	60	○	○	540	本発明
5	65	200,000	3	70	○	○	580	本発明
6	70	205,000	3	75	○	○	500	本発明
7	60	190,000	3	65	○	○	510	本発明
8	50	210,000	3	55	○	○	530	本発明
9	55	185,000	3	60	○	○	500	本発明
10	65	195,000	3	70	○	○	570	本発明
11	55	205,000	3	60	○	○	600	本発明
12	50	210,000	3	55	○	○	560	本発明
13	45	220,000	3	50	○	○	580	本発明
14	50	200,000	3	55	○	○	520	本発明
15	60	195,000	3	65	○	○	590	本発明
16	55	198,000	3	60	○	○	610	本発明

【0145】

【表 3】

試料No.	一般式(1),(2)化合物 添加量 部		光重合開始剤 添加量 部		分光増感色素 添加量 部		エチレン性二重結合 含有単量体 部	
17	H-2	3.0	I-2	6.0	D-2	4.0	M-2 NKエステル4G	25 15
18	H-2	3.0	I-2	6.0	D-2	4.0	M-3 NKエステル4G	25 15
19	H-2	3.0	I-2	6.0	D-2	4.0	M-4 NKエステル4G	25 15
20	H-2	3.0	I-2	6.0	D-2	4.0	M-5 NKエステル4G	25 15
21	H-1	3.0	I-3	6.0	D-3	4.0	M-1 NKエステル4G	25 15
22	H-1	3.0	I-3	6.0	D-3	4.0	M-2 NKエステル4G	25 15
23	H-1	3.0	I-3	6.0	D-3	4.0	M-3 NKエステル4G	25 15
24	H-1	3.0	I-3	6.0	D-3	4.0	M-4 NKエステル4G	25 15
25	H-1	3.0	I-3	6.0	D-3	4.0	M-5 NKエステル4G	25 15
26	H-2	3.0	I-4	6.0	D-4	4.0	M-1 NKエステル4G	25 15
27	H-2	3.0	I-4	6.0	D-4	4.0	M-2 NKエステル4G	25 15
28	H-2	3.0	I-4	6.0	D-4	4.0	M-3 NKエステル4G	25 15
29	H-2	3.0	I-4	6.0	D-4	4.0	M-4 NKエステル4G	25 15
30	H-2	3.0	I-4	6.0	D-4	4.0	M-5 NKエステル4G	25 15

【0146】

【表 4】

試料No.	感度 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	耐刷性 (枚)	小点 再現性 (%)	保存安定性		現像スラッジ		備考
				感度 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	汚れ	状態	量 (mg)	
17	50	203,000	3	55	○	○	600	本発明
18	45	210,000	3	50	○	○	510	本発明
19	50	212,000	3	55	○	○	580	本発明
20	60	218,000	3	65	○	○	570	本発明
21	75	198,000	3	80	○	○	560	本発明
22	75	196,000	3	80	○	○	600	本発明
23	60	206,000	3	65	○	○	510	本発明
24	65	216,000	3	70	○	○	550	本発明
25	70	217,000	3	75	○	○	600	本発明
26	75	209,000	3	80	○	○	520	本発明
27	75	205,000	3	80	○	○	600	本発明
28	60	212,000	3	65	○	○	530	本発明
29	65	208,000	3	70	○	○	550	本発明
30	70	200,000	3	75	○	○	500	本発明

【0147】

【表 5】

試料 No.	一般式(1),(2)化合物		重合開始剤		分光増感色素		エチレン性二重結合	
	略称	添加量 部	略称	添加量 部	略称	添加量 部	含有単量体	部
31	H-15	3.0	I-1	6.0	D-1	4.0	M-3 NK エステル 4G	25 15
32	H-16	3.0	I-1	6.0	D-1	4.0	M-3 NK エステル 4G	25 15
33	H-40	3.0	I-1	6.0	D-1	4.0	M-3 NK エステル 4G	25 15
34	H-46	3.0	I-1	6.0	D-1	4.0	M-3 NK エステル 4G	25 15
35	H-15	3.0	I-3	6.0	D-3	4.0	M-3 NK エステル 4G	25 15
36	H-16	3.0	I-3	6.0	D-3	4.0	M-3 NK エステル 4G	25 15
37	H-40	3.0	I-3	6.0	D-3	4.0	M-3 NK エステル 4G	25 15
38	H-46	3.0	I-3	6.0	D-3	4.0	M-3 NK エステル 4G	25 15
39	H-15	3.0	I-4	6.0	D-4	4.0	M-3 NK エステル 4G	25 15
40	H-16	3.0	I-4	6.0	D-4	4.0	M-3 NK エステル 4G	25 15
41	H-40	3.0	I-4	6.0	D-4	4.0	M-3 NK エステル 4G	25 15
42	H-46	3.0	I-4	6.0	D-4	4.0	M-3 NK エステル 4G	25 15
43	なし		I-1	6.0	D-1	4.0	M-3 NK エステル 4G	25 15
44	比較化合物 1		I-1	6.0	D-1	4.0	M-3 NK エステル 4G	25 15
45	比較化合物 2		I-1	6.0	D-1	4.0	M-3 NK エステル 4G	25 15

【0148】

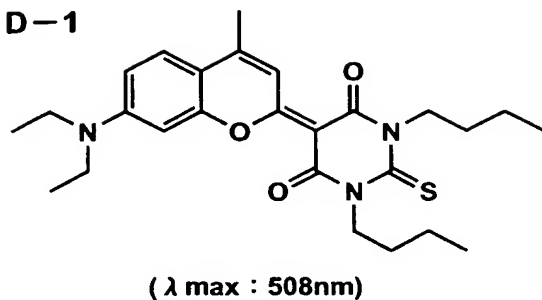
【表 6】

試料 No.	感度 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	耐刷性 (枚)	小点 再現性 (%)	保存安定性		現像スラッジ		備考
				感度 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	汚れ	状態	量 (mg)	
31	35	400,000	3	35	○	○	490	本発明
32	25	400,000	3	28	○	○	485	本発明
33	40	400,000	3	44	○	○	490	本発明
34	40	400,000	3	44	○	○	490	本発明
35	45	350,000	3	43	○	○	350	本発明
36	33	400,000	3	30	○	○	333	本発明
37	47	300,000	3	45	○	○	370	本発明
38	48	300,000	3	45	○	○	370	本発明
39	55	250,000	3	60	○	○	525	本発明
40	40	400,000	3	45	○	○	520	本発明
41	60	200,000	3	65	○	○	525	本発明
42	60	200,000	3	65	○	○	525	本発明
43	200	5,000	20	300	△	○	500	比較例
44	75	100,000	7	90	△	×	1000	比較例
45	100	40,000	10	200	△	×	1000	比較例

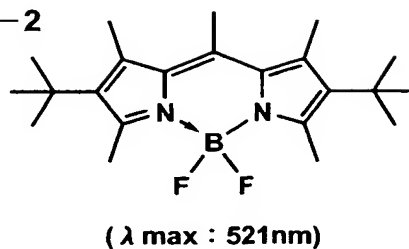
【0149】

【化10】

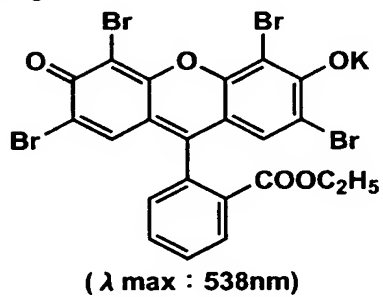
D-1



D-2



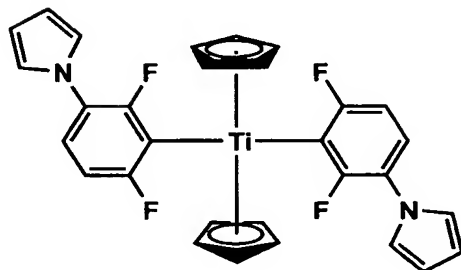
D-3



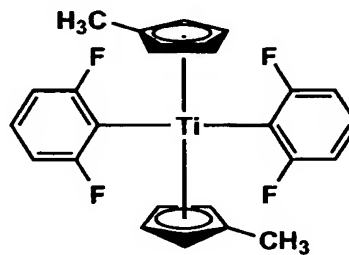
D-4



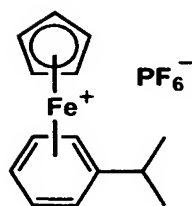
I-1



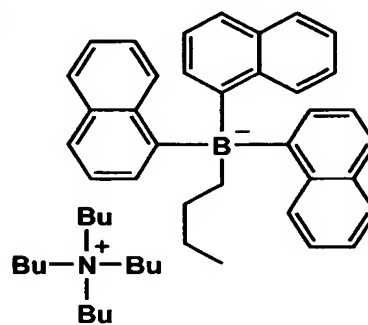
I-2



I-3



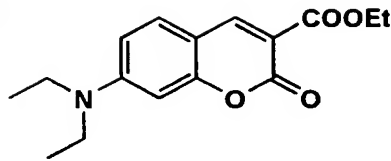
I-4



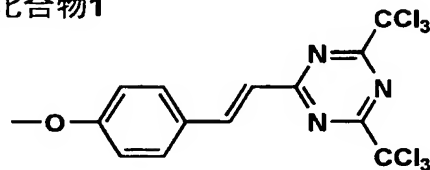
【0150】

【化 11】

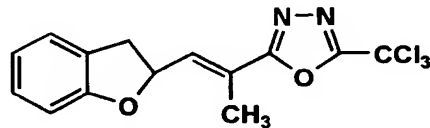
D-8



比較化合物1



比較化合物2



【0151】

表1～6より、本発明の試料1～42は比較の試料43、44、45に比べ、感度、耐刷性が優れているだけでなく、小点再現性、保存安定性、現像スラッジ抑制性も優れていることは明らかである。

【0152】

実施例2

下記に示す光重合感光層を形成する感光性組成物塗工液2として、付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤、分光増感色素を表7、9、11のように変えた以外は、実施例1と同様にして感光性平版印刷版材料試料46～106を作製した。

【0153】

(感光性組成物塗工液2)

表7、9、11に記載の一般式(1)または(2)の化合物	表記載の量
-----------------------------	-------

表7、9、11に記載の光重合開始剤	表記載の量
-------------------	-------

表7、9、11に記載の分光増感色素	表記載の量
-------------------	-------

表7、9、11に記載の付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体	表記載の量
----------------------------------	-------

アクリル系共重合体1	40.0部
------------	-------

N-フェニルグリシンベンジルエステル	4.0部
--------------------	------

フタロシアニン顔料分散物(MHIブルー#454:御国色素社製)	6.0部
---------------------------------	------

重合禁止剤(サノールLS-770:三共社製)	0.5部
------------------------	------

フッ素系界面活性剤(メガファックF-178K:大日本インキ化学工業社製)	0.5部
--------------------------------------	------

プロピレングリコールモノメチルエーテル	700部
---------------------	------

メチルエチルケトン	200部
-----------	------

(感光性平版印刷版の評価)	
---------------	--

感光性平版印刷版材料の露光を、408nm、30mW出力のレーザー光源を備えたプレートセッター(タイガーキャット:ECRM社製)を用いた以外は、実施例1と同様に

評価した。結果を表 8、10、12 に示す。

【0154】

表中のNKオリゴU-4HAは新中村工業（株）製ウレタンアクリレートオリゴマーを、NKエステル4Gは新中村工業（株）製ポリエチレングリコールジメタクリレートを表す。

【0155】

【表 7】

試料No.	一般式(1),(2)化合物 添加量 部		光重合開始剤 添加量 部		分光増感色素 添加量 部		エチレン性二重結合 含有単量体 部	
46	H-1	3.0	I-1	6.0	D-5	4.0	M-1 NK エステル 4G	25 15
47	H-1	3.0	I-1	6.0	D-5	4.0	M-2 NK エステル 4G	25 15
48	H-1	3.0	I-1	6.0	D-5	4.0	M-3 NK エステル 4G	25 15
49	H-1	3.0	I-1	6.0	D-5	4.0	M-4 NK エステル 4G	25 15
50	H-1	3.0	I-1	6.0	D-5	4.0	M-5 NK エステル 4G	25 15
51	H-1	3.0	I-1	6.0	D-6	4.0	M-1 NK エステル 4G	25 15
52	H-1	3.0	I-1	6.0	D-6	4.0	M-2 NK エステル 4G	25 15
53	H-1	3.0	I-1	6.0	D-6	4.0	M-3 NK エステル 4G	25 15
54	H-1	3.0	I-1	6.0	D-6	4.0	M-4 NK エステル 4G	25 15
55	H-1	3.0	I-1	6.0	D-6	4.0	M-5 NK エステル 4G	25 15
56	H-2	3.0	I-1	6.0	D-7	4.0	M-1 NK エステル 4G	25 15
57	H-2	3.0	I-1	6.0	D-7	4.0	M-2 NK エステル 4G	25 15
58	H-2	3.0	I-1	6.0	D-7	4.0	M-3 NK エステル 4G	25 15
59	H-2	3.0	I-1	6.0	D-7	4.0	M-4 NK エステル 4G	25 15
60	H-2	3.0	I-1	6.0	D-7	4.0	M-5 NK エステル 4G	25 15
61	H-2	3.0	I-2	6.0	D-5	4.0	M-1 NK エステル 4G	25 15
62	H-2	3.0	I-2	6.0	D-5	4.0	M-2 NK エステル 4G	25 15
63	H-2	3.0	I-2	6.0	D-5	4.0	M-3 NK エステル 4G	25 15
64	H-2	3.0	I-2	6.0	D-5	4.0	M-4 NK エステル 4G	25 15
65	H-2	3.0	I-2	6.0	D-5	4.0	M-5 NK エステル 4G	25 15

【0156】

【表 8】

試料No.	感度 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	耐刷性 (枚)	小点 再現性 (%)	保存安定性		現像スラッジ		備考
				感度 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	汚れ	状態	量 (mg)	
46	50	210,000	2	55	○	○	550	本発明
47	40	190,000	3	45	○	○	590	本発明
48	35	195,000	2	40	○	○	550	本発明
49	40	200,000	3	45	○	○	540	本発明
50	45	205,000	3	50	○	○	580	本発明
51	50	200,000	3	55	○	○	570	本発明
52	50	188,000	2	55	○	○	560	本発明
53	45	192,000	2	50	○	○	510	本発明
54	55	196,000	3	60	○	○	530	本発明
55	45	187,000	2	50	○	○	550	本発明
56	40	203,000	3	45	○	○	540	本発明
57	50	205,000	2	55	○	○	550	本発明
58	55	209,000	3	60	○	○	550	本発明
59	45	207,000	3	50	○	○	560	本発明
60	40	199,000	3	45	○	○	580	本発明
61	55	200,000	3	60	○	○	520	本発明
62	60	210,000	3	65	○	○	550	本発明
63	55	220,000	3	60	○	○	520	本発明
64	50	180,000	2	55	○	○	510	本発明
65	55	200,000	2	60	○	○	560	本発明

【0157】

【表 9】

試料 No.	一般式(1),(2)化合物 添加量 部		光重合開始剤 添加量 部		分光増感色素 添加量 部		エチレン性二重結合 含有単量体 部	
66	H-1	3.0	I-2	6.0	D-6	4.0	M-1 NK エステル 4G	25 15
67	H-1	3.0	I-2	6.0	D-6	4.0	M-2 NK エステル 4G	25 15
68	H-1	3.0	I-2	6.0	D-6	4.0	M-3 NK エステル 4G	25 15
69	H-1	3.0	I-2	6.0	D-6	4.0	M-4 NK エステル 4G	25 15
70	H-1	3.0	I-2	6.0	D-6	4.0	M-5 NK エステル 4G	25 15
71	H-1	3.0	I-2	6.0	D-7	4.0	M-1 NK エステル 4G	25 15
72	H-1	3.0	I-2	6.0	D-7	4.0	M-2 NK エステル 4G	25 15
73	H-1	3.0	I-2	6.0	D-7	4.0	M-3 NK エステル 4G	25 15
74	H-1	3.0	I-2	6.0	D-7	4.0	M-4 NK エステル 4G	25 15
75	H-1	3.0	I-2	6.0	D-7	4.0	M-5 NK エステル 4G	25 15
76	H-2	3.0	I-3	6.0	D-5	4.0	M-1 NK エステル 4G	25 15
77	H-2	3.0	I-3	6.0	D-5	4.0	M-2 NK エステル 4G	25 15
78	H-2	3.0	I-3	6.0	D-5	4.0	M-3 NK エステル 4G	25 15
79	H-2	3.0	I-3	6.0	D-5	4.0	M-4 NK エステル 4G	25 15
80	H-2	3.0	I-3	6.0	D-5	4.0	M-5 NK エステル 4G	25 15
81	H-2	3.0	I-3	6.0	D-6	4.0	M-1 NK エステル 4G	25 15
82	H-2	3.0	I-3	6.0	D-6	4.0	M-2 NK エステル 4G	25 15
83	H-2	3.0	I-3	6.0	D-6	4.0	M-3 NK エステル 4G	25 15
84	H-2	3.0	I-3	6.0	D-6	4.0	M-4 NK エステル 4G	25 15
85	H-2	3.0	I-3	6.0	D-6	4.0	M-5 NK エステル 4G	25 15
86	H-1	3.0	I-3	6.0	D-7	4.0	M-1 NK エステル 4G	25 15
87	H-1	3.0	I-3	6.0	D-7	4.0	M-2 NK エステル 4G	25 15
88	H-1	3.0	I-3	6.0	D-7	4.0	M-3 NK エステル 4G	25 15
89	H-1	3.0	I-3	6.0	D-7	4.0	M-4 NK エステル 4G	25 15
90	H-1	3.0	I-3	6.0	D-7	4.0	M-5 NK エステル 4G	25 15

【0158】

【表 10】

試料No.	感度 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	耐刷性 (枚)	小点 再現性 (%)	保存安定性		現像スラッジ		備考
				感度 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	汚れ	状態	量 (mg)	
66	50	205,000	2	55	○	○	500	本発明
67	45	190,000	3	50	○	○	520	本発明
68	40	210,000	3	45	○	○	570	本発明
69	45	185,000	3	50	○	○	510	本発明
70	45	195,000	3	50	○	○	540	本発明
71	60	205,000	3	65	○	○	550	本発明
72	50	210,000	2	55	○	○	580	本発明
73	45	220,000	2	50	○	○	600	本発明
74	55	200,000	3	60	○	○	590	本発明
75	55	195,000	2	60	○	○	570	本発明
76	60	198,000	3	65	○	○	580	本発明
77	55	203,000	2	60	○	○	630	本発明
78	50	210,000	3	55	○	○	610	本発明
79	45	212,000	3	50	○	○	520	本発明
80	50	218,000	3	55	○	○	560	本発明
81	50	198,000	2	55	○	○	590	本発明
82	55	196,000	3	60	○	○	610	本発明
83	55	206,000	3	60	○	○	590	本発明
84	60	216,000	3	65	○	○	630	本発明
85	60	217,000	2	65	○	○	620	本発明
86	40	209,000	3	45	○	○	610	本発明
87	40	205,000	3	45	○	○	600	本発明
88	35	212,000	2	40	○	○	600	本発明
89	45	208,000	3	50	○	○	600	本発明
90	50	200,000	3	55	○	○	650	本発明

【0159】

【表 11】

試料 No.	一般式(1),(2)化合物		重合開始剤		分光増感色素		エチレン性二重結合	
	略称	添加量 部	略称	添加量 部	略称	添加量 部	含有単量体 部	
91	H-15	3.0	I-1	6.0	D-5	4.0	M-3	25
							NK イステル 4G	15
92	H-16	3.0	I-1	6.0	D-5	4.0	M-3	25
							NK イステル 4G	15
93	H-40	3.0	I-1	6.0	D-5	4.0	M-3	25
							NK イステル 4G	15
94	H-46	3.0	I-1	6.0	D-5	4.0	M-3	25
							NK イステル 4G	15
95	H-15	3.0	I-1	6.0	D-8	4.0	M-3	25
							NK イステル 4G	15
96	H-16	3.0	I-1	6.0	D-8	4.0	M-3	25
							NK イステル 4G	15
97	H-40	3.0	I-1	6.0	D-8	4.0	M-3	25
							NK イステル 4G	15
98	H-46	3.0	I-1	6.0	D-8	4.0	M-3	25
							NK イステル 4G	15
99	H-15	3.0	I-3	6.0	D-5	4.0	M-3	25
							NK イステル 4G	15
100	H-16	3.0	I-3	6.0	D-5	4.0	M-3	25
							NK イステル 4G	15
101	H-40	3.0	I-3	6.0	D-5	4.0	M-3	25
							NK イステル 4G	15
102	H-46	3.0	I-3	6.0	D-5	4.0	M-3	25
							NK イステル 4G	15
103	H-15	3.0	I-3	6.0	D-8	4.0	M-3	25
							NK イステル 4G	15
104	H-16	3.0	I-3	6.0	D-8	4.0	M-3	25
							NK イステル 4G	15
105	H-40	3.0	I-3	6.0	D-8	4.0	M-3	25
							NK イステル 4G	15
106	H-46	3.0	I-3	6.0	D-8	4.0	M-3	25
							NK イステル 4G	15

【0160】

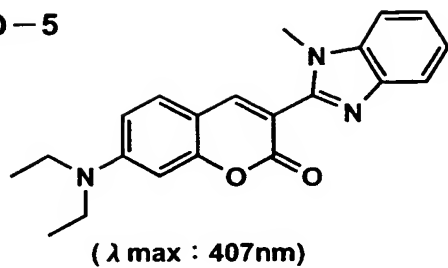
【表 12】

試料 No.	感度 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	耐刷性 (枚)	小点 再現性 (%)	保存安定性		現像スラッジ		備考
				感度 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	汚れ	状態	量 (mg)	
91	28	230,000	2	35	○	○	490	本発明
92	20	300,000	2	28	○	○	485	本発明
93	32	200,000	2	44	○	○	490	本発明
94	32	200,000	2	44	○	○	490	本発明
95	20	300,000	2	20	○	○	525	本発明
96	15	350,000	2	15	○	○	520	本発明
97	22	280,000	2	22	○	○	525	本発明
98	23	280,000	2	23	○	○	525	本発明
99	30	210,000	2	43	○	○	350	本発明
100	25	230,000	2	30	○	○	333	本発明
101	35	190,000	2	45	○	○	370	本発明
102	35	190,000	2	45	○	○	370	本発明
103	21	300,000	2	19	○	○	330	本発明
104	15	350,000	2	13	○	○	300	本発明
105	25	250,000	2	22	○	○	350	本発明
106	25	250,000	2	23	○	○	350	本発明

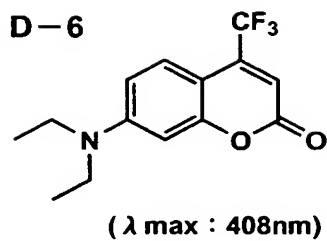
【0161】

【化 12】

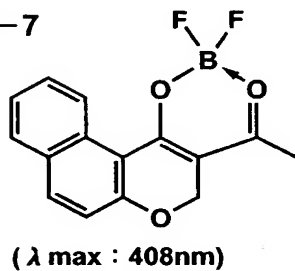
D-5



D-6



D-7



【0162】

表 7～12 より、本発明の試料 46～106 は感度、耐刷性が優れているだけでなく、小点再現性、保存安定性、現像スラッジ抑制性も優れていることは明らかである。

【書類名】要約書

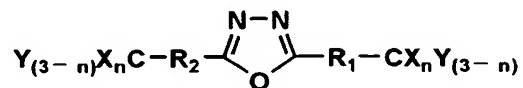
【要約】

【課題】 感度、耐刷力が向上するだけでなく、小点再現性、保存安定性、現像スラッジ抑制性が向上する感光性組成物を塗設した感光性平版印刷版材料を提供すること。

【解決手段】 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、光重合開始剤、高分子結合法を含有する感光性組成物において、該光重合開始剤として下記一般式(1)で表される構造から選ばれる少なくとも一種のトリハロメチルオキサジアゾール化合物を含有することを特徴とする感光性組成物。

【化1】

一般式(1)



【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 7 1 8 7 8
受付番号	5 0 3 0 1 8 0 9 8 2 7
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 5 年 1 1 月 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成 15 年 10 月 31 日

特願 2 0 0 3 - 3 7 1 8 7 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日	2 0 0 3 年 8 月 2 1 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号
氏 名	コニカミノルタホールディングス株式会社